

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**HIDROGENAÇÃO PARCIAL DO BENZENO COM
CATALISADORES DE Ru/Al₂O₃ E Ru/CeO₂: EFEITOS DO
MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO E DA ADIÇÃO DE
SOLVENTES AO MEIO REACIONAL EM FASE LÍQUIDA**

Autor: Raphael Soeiro Suppino

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Campinas – SP
Março de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

Su76h Suppino, Raphael Soeiro
Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores
de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂: efeitos do método de
impregnação e da adição de solventes ao meio reacional
em fase líquida / Raphael Soeiro Suppino. --Campinas,
SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Antonio José Gomez Cobo.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Rutênio. 3. Benzeno. 4.
Cicloexeno. 5. Destilação. I. Cobo, Antonio José
Gomez. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Partial hydrogenation of benzene on Ru/Al₂O₃ and Ru/CeO₂
catalysts: effects of the impregnation method and addition of
solvents to the reaction medium in liquid phase

Palavras-chave em Inglês: Hydrogenation, Ruthenium, Benzene, Cyclohexene,
Distillation

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

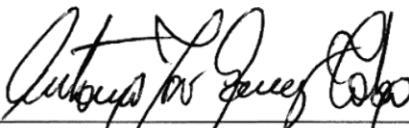
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Alexandre Tresmondi, Estevam Vitorio Spinacé

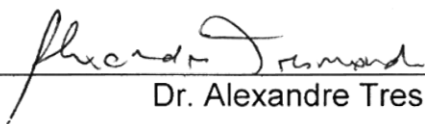
Data da defesa: 12/03/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

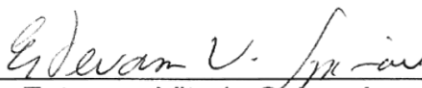
Dissertação de Mestrado defendida por Raphael Soeiro Suppino e aprovada em
12 de março de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo - Orientador

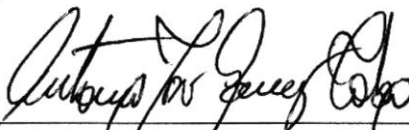


Dr. Alexandre Tresmondi



Dr. Estevam Vitorio Spinacé

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Antonio José Gomez Cobo', is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo - Orientador

Dedico este trabalho à minha família,
por todo o apoio que sempre tive,
em especial, a meus pais, José
Affonso e Isabel Cristina por
tudo que fizeram por mim.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao Pai Celestial, por todas as oportunidades que me foram oferecidas até hoje.

Aos meus pais, José Affonso e Isabel Cristina, que sempre me apoiaram em todos os meus projetos e me proporcionaram toda a educação que tive.

À minha irmã, Renata, pelo companheirismo, e aos meus avós Guaraciaba e Alcides Soeiro e Maria José e Afonso Suppino (*In memoriam*) pelo apoio em todos os momentos.

À minha namorada, Tassia, pela paciência, dedicação e perseverança durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi (*In memoriam*), por ter acreditado em meu potencial e despertado meu interesse científico.

Ao Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo, pela orientação, amizade e conselhos durante a graduação e a pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Richard Landers (IFGW) e à Rita Vinhas, pelas análises de XPS.

Às técnicas do Laboratório de Uso Comum da FEQ, Kelly e Laís, pelas análises realizadas.

À Carla Santos pelas análises de TPR realizadas na Oxitenó.

Aos amigos Carlos Eduardo e Cecília, pelos longos almoços de onde sempre surgiam boas idéias.

À Mara, técnica responsável pelo Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC), pela ajuda e amizade.

Aos amigos do LDPC, Alexandre, Carolina, Cristiane Zanin, Flávia Figueiredo, Flávia Sertori, Juliane, Márcio e Michael, pelos momentos de descontração, e em especial, à Cristiane Zanutelo, pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pelo apoio em forma de bolsa.

“O que fizemos apenas por nós mesmos morre conosco.
O que fizemos pelos outros e pelo mundo permanece e é imortal.”
Albert Pike

“Se soubéssemos o que era aquilo que estávamos fazendo,
não seria chamado pesquisa, seria?”
Albert Einstein

Resumo

A reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida tem sido estudada com vistas à obtenção do cicloexeno. Este produto de alto valor agregado pode ser utilizado para a obtenção de poliamidas, como o nylon, através de uma rota industrialmente simples e ecologicamente correta. Esta reação possui ainda uma importante aplicação na proteção ambiental, face às severas restrições à presença de compostos aromáticos nos combustíveis.

O presente trabalho tem por objetivo estudar o desempenho de catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ preparados através dos métodos de impregnação incipiente e impregnação úmida. Objetiva-se ainda estudar os efeitos da adição de solventes orgânicos ao meio reacional, e a utilização dos solventes na separação dos produtos da reação.

Os catalisadores estudados foram preparados a partir de soluções aquosas de RuCl₃.xH₂O. No caso da impregnação incipiente, os sólidos foram secos a 358 K por 24 h e reduzidos sob fluxo de H₂ a 573 K por 3 h. No caso da impregnação úmida, os catalisadores foram reduzidos com formaldeído a 353 K, durante a impregnação. Os suportes Al₂O₃ e CeO₂ foram caracterizados através de titulação potenciométrica e a adsorção de N₂ (método de B.E.T.) foi empregada para determinar a área específica dos sólidos. As técnicas de MEV+EDX e XPS permitiram avaliar a composição dos sólidos, enquanto que a formação da fase ativa dos catalisadores foi estudada através de TPR. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida, conduzida à pressão constante de 5 MPa de H₂ e a 373 K num reator Parr do tipo *slurry*. A destilação extrativa dos produtos de reação foi estudada com o *software* Aspen Plus[®].

Os resultados obtidos indicam que os catalisadores de Ru/Al₂O₃, preparados por impregnação úmida, apresentam os melhores desempenhos catalíticos nesta reação. O rendimento de cicloexeno aumenta com a adição de solvente ao meio reacional, segundo a ordem: monoetanolamina > monoetilenoglicol > n-metil-2-pirrolidona > acetato de etila. Nas condições deste estudo o monoetilenoglicol foi o único solvente capaz de separar todos os produtos de reação com eficiência suficiente para um processo industrial.

Palavras Chave: Hidrogenação, Rutênio, Benzeno, Cicloexeno, Solvente, Destilação extrativa

Abstract

The reaction of partial hydrogenation of benzene in liquid phase has been studied with the purpose of obtaining cyclohexene. This product of high aggregated value can be used to obtain polyamides such as nylon, through a route industrially simple and environmentally friendly. This reaction also has an important application in environmental protection, given the severe restrictions on the presence of aromatics in fuels.

In this context, this work aims to study the performance of Ru/Al₂O₃ and Ru/CeO₂ catalysts prepared by the methods of incipient impregnation and wet impregnation. Another object of the present work is to study the effects of adding organic solvents to the reaction medium, and the use of these solvents for the separation of reaction products.

The catalysts were prepared from aqueous solutions of RuCl₃ · xH₂O. In the case of incipient impregnation, the solids were dried at 358 K for 24 h and reduced under H₂ flow at 573 K for 3 h. In the case of wet impregnation, the catalysts were reduced with formaldehyde at 353 K during the impregnation step. The supports Al₂O₃ and CeO₂ were characterized by potentiometric titration and N₂ adsorption (B.E.T. method) was used to determine the specific area of the solids. The techniques of SEM + EDX and XPS allowed the evaluation of the composition of solids, whereas the formation of the active phase of catalysts was studied by TPR. The performance of the catalysts was evaluated in the liquid-phase partial hydrogenation of benzene carried out at H₂ constant pressure of 5 MPa and 373 K in a slurry Parr reactor. The extractive distillation of the reaction products was studied with the software Aspen Plus[®].

The results indicate that the catalysts Ru/Al₂O₃, prepared by wet impregnation, led to the best performances observed for this reaction. The yield of cyclohexene increases with the addition of solvent to the reaction medium, following the order: monoethanolamine > monoethylene glycol > n-methyl-2-pyrrolidone > ethyl acetate. In this study, monoethylene glycol was the only solvent able to efficiently separate all reaction products to obtain cyclohexene in an industrial process.

Keywords: Hydrogenation, Ruthenium, Benzene, Cyclohexene, Solvent, Extractive distillation

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas.....	xvi
Introdução	1
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	6
1.1 – Hidrogenação Parcial do Benzeno	6
1.1.1 – Características da reação	6
1.1.2 – Importância industrial.....	7
1.2 – Catalisadores para a Hidrogenação Parcial do Benzeno	13
1.2.1 – A influência da Natureza do Suporte	13
1.2.2 – Sais precursores de rutênio.....	20
1.2.3 – Influência do Método de Preparação dos Catalisadores.....	22
1.2.4 – Influência dos Tratamentos Térmicos	25
1.3 – Natureza do Meio Reacional em Fase Líquida	28
1.3.1 – A presença de água	28
1.3.2 – Presença de aditivos no meio reacional	30
1.3.3 – Presença de solventes no meio reacional.....	34
1.4 – Influência das condições da reação	38
1.4.1 – Pressão de Hidrogênio.....	38
1.4.2 – Temperatura da reação	40
1.4.3 – Taxa de agitação.....	40
1.5 – Separação dos produtos da reação	41
1.4.1 – Destilação Azeotrópica	42
1.4.2 – Destilação Extrativa	43
1.4.3 – Outras técnicas de separação	46

Capítulo 2 - Técnicas Experimentais	48
2.1 – Preparação dos catalisadores.....	48
2.1.1 – Preparação via impregnação incipiente.....	49
2.1.2 – Preparação via impregnação úmida.....	50
2.2 – Técnicas de Caracterização dos Sólidos.....	51
2.2.1 – Titulação Potenciométrica.....	52
2.2.2 – Adsorção de N ₂ (Método de B.E.T.).....	54
2.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios X.....	55
2.2.4 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.....	56
2.2.5 – Redução à Temperatura Programada	58
2.3 – Testes catalíticos na hidrogenação parcial do benzeno	60
2.3.1 – Análise do meio reacional por Cromatografia Gasosa.....	63
2.3.2 – Determinação da Taxa Inicial de Reação	65
2.3.3 – Cálculo da Seletividade e do Rendimento de Cicloexeno	66
2.4 – Simulação do processo para a separação dos produtos da reação	70
Capítulo 3 - Resultados Experimentais.....	72
3.1 – Características físicas e químicas dos sólidos	72
3.1.1 – Estudo da morfologia dos sólidos.....	72
3.1.2 – Composição química dos sólidos.....	77
3.1.3 – Estudo da formação das fases ativas.....	84
3.2 – Desempenhos catalíticos na hidrogenação do benzeno.....	90
3.2.1 – Efeitos do método de impregnação	91
3.2.2 – Efeitos do aditivo ZnSO ₄ no meio reacional.....	96
3.2.3 – Efeitos da forma de redução do catalisador	100
3.2.4 – Efeitos da adição de solventes ao meio reacional.....	103
Capítulo 4 - Estudo da Separação dos Produtos.....	131
4.1 – Balanço de massa para a unidade de separação	132
4.2 – Destilação extrativa.....	134

4.2.1 – Separação com mono etanolamina (MEA)	135
4.2.2 – Separação com n-metil-2-pirrolidona (NMP)	140
4.2.3 – Separação com monoetilenoglicol (MEG)	148
4.3 – Comparativo entre os processos estudados	156
Conclusões e Sugestões	160
Referências Bibliográficas	164
Apêndice A. Curvas de equilíbrio líquido-vapor	I
Apêndice B. Tabelas de azeótropos	VI

Lista de Figuras

Figura	Título	Página
1.1	Parâmetros termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno	6
1.2	Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno sobre metais do grupo VIII	7
1.3	Rota para a produção de nylon através da reação de oxidação catalítica do cicloexano	8
1.4	Rota para a produção de nylon através da hidrogenação catalítica do fenol	9
1.5	Rota para a produção de nylon através da hidrogenação catalítica parcial do benzeno	10
1.6	Rota menos poluente para a produção do ácido adípico através da oxidação direta do cicloexeno	10
1.7	Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores monometálicos sem a presença de aditivos no meio reacional	15
1.8	Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores monometálicos na presença de TiCl_3 no meio reacional	15
1.9	Efeito da natureza do suporte sobre a seletividade de cicloexeno para os catalisadores contendo 5 % em massa de Ru preparados por impregnação a seco e reduzidos com hidrogênio	17

Figura	Título	Página
1.10	Efeito da natureza do suporte sobre a seletividade de cicloexeno para os catalisadores contendo 4 % em massa de Ru preparados por impregnação úmida e reduzidos com formaldeído	18
1.11	Imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão de (a) SBA-15, (b) Ru/SBA-15-impregnação a seco e (c) Ru/SBA-15-impregnação via úmida	24
1.12	Seletividade e rendimento de cicloexeno em função da conversão de benzeno em catalisadores (●) Ru/SBA-15-impregnação via úmida (“double solvent”) e (▲) Ru/SBA-15-impregnação a seco	25
1.13	Influência da calcinação sobre o desempenho do catalisador de Ru/CeO ₂ na reação de hidrogenação parcial do benzeno	28
1.14	Esquema para a formação de cicloexeno na presença de água	29
1.15	Influência da presença de água no meio reacional sobre o rendimento de cicloexeno na hidrogenação parcial do benzeno	30
1.16	Influência da adição de TiCl ₃ ao meio reacional sobre o rendimento máximo de cicloexeno	33
1.17	Comparação entre os efeitos da adição de ZnSO ₄ e MEA em catalisadores de 5 % Ru/Al ₂ O ₃ preparados por impregnação a seco e reduzidos por hidrogênio	35
1.18	Efeito da adição de misturas aquosas-orgânicas no meio reacional	37
1.19	Influência da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e rendimento de cicloexeno	39

Figura	Título	Página
1.20	Influência da temperatura de reação sobre o rendimento de cicloexeno	40
1.21	Representação esquemática do processo de destilação extrativa	45
2.1	Fluxograma da instalação experimental para TPR	58
2.2	Fluxograma do reator Parr para a hidrogenação do benzeno	60
3.1	Afinidade de prótons para os suportes Al_2O_3 e CeO_2	73
3.2	Catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -IH: (a) Micrografia e (b) Mapeamento de área	75
3.3	Catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -UF: (a) Micrografia e (b) Mapeamento de área	75
3.4	Catalisador Ru/CeO_2 -IH: (a) Micrografia e (b) Mapeamento de área	76
3.5	Catalisador Ru/CeO_2 -UF: (a) Micrografia e (b) Mapeamento de área	76
3.6	Espectros de XPS do Cl 2p em: (a) $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -IH e (b) $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -UF	80
3.7	Espectros de XPS do Cl 2p em: (a) Ru/CeO_2 -IH e (b) Ru/CeO_2 -UF	80
3.8	Perfis de TPR para os catalisadores suportados em alumina	85
3.9	Perfis de TPR para os catalisadores suportados em céria	86
3.10	Efeitos do método de impregnação sobre o rendimento de cicloexeno	92
3.11	Efeitos da adição de ZnSO_4 ao meio reacional para os catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -IH e Ru/CeO_2 -IH	96
3.12	Efeitos da adição de ZnSO_4 ao meio reacional para os catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -UF e Ru/CeO_2 -UF	97

Figura	Título	Página
3.13	Efeitos da forma de redução para catalisadores preparados por impregnação úmida	101
3.14	Efeitos da adição do solvente EDA ao meio reacional em presença do catalisador Ru/Al ₂ O ₃ -UF	105
3.15	Efeitos da adição do solvente EDA ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/Al ₂ O ₃	106
3.16	Efeitos da adição do solvente EDA ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/CeO ₂	107
3.17	Efeitos da adição do solvente AET ao meio reacional em presença do catalisador Ru/Al ₂ O ₃ -UF	108
3.18	Efeitos da adição do solvente AET ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/Al ₂ O ₃	109
3.19	Efeitos da adição do solvente AET ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/CeO ₂	110
3.20	Efeitos da adição do solvente NMP ao meio reacional em presença do catalisador Ru/Al ₂ O ₃ -UF	114
3.21	Efeitos da adição do solvente NMP ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/Al ₂ O ₃	115
3.22	Efeitos da adição do solvente NMP ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/CeO ₂	116
3.23	Efeitos da adição do solvente MEG ao meio reacional em presença do catalisador Ru/Al ₂ O ₃ -UF	119

Figura	Título	Página
3.24	Efeitos da adição do solvente MEG ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/Al ₂ O ₃	121
3.25	Efeitos da adição do solvente MEG ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/CeO ₂	121
3.26	Efeitos da adição do solvente MEA ao meio reacional em presença do catalisador Ru/Al ₂ O ₃ -UF	124
3.27	Efeitos da adição do solvente MEA ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/Al ₂ O ₃	125
3.28	Efeitos da adição do solvente MEA ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/CeO ₂	126
3.29	Efeitos da adição dos solventes estudados sobre o sistema com o catalisador Ru/CeO ₂ -UF	128
3.30	Efeitos da adição dos solventes estudados sobre o sistema com o catalisador Ru/Al ₂ O ₃ -UF	129
4.1	Esquema simplificado da unidade de separação	133
4.2	Fluxograma simplificado para a destilação extrativa com MEA	135
4.3	Fluxograma simplificado para a destilação extrativa com NMP	141
4.4	Fluxograma integrado para a destilação extrativa com MEG	148
A.1	Equilíbrio líquido-vapor do par ac. etila (1)/água (2)	I
A.2	Equilíbrio líquido-vapor do par ac. etila (1)/benzeno (2)	I
A.3	Equilíbrio líquido-vapor do par ac. etila (1)/cicloexano (2)	I

Figura	Título	Página
A.4	Equilíbrio líquido-vapor do par ac. etila (1)/cicloexeno (2)	I
A.5	Equilíbrio líquido-vapor do par água (1)/etanolamina (2)	II
A.6	Equilíbrio líquido-vapor do par água (1)/etilenoglicol (2)	II
A.7	Equilíbrio líquido-vapor do par água (1)/etilenodiamina (2)	II
A.8	Equilíbrio líquido-vapor do par água (1)/n-metil-2-pirrolidona (2)	II
A.9	Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/água (2)	II
A.10	Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/cicloexano (2)	II
A.11	Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/cicloexeno (2)	III
A.12	Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/etanolamina (2)	III
A.13	Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/etilenoglicol (2)	III
A.14	Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/etilenodiamina (2)	III
A.15	Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/n-metil-2-pirrolidona (2)	III
A.16	Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/água (2)	III
A.17	Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/cicloexeno (2)	IV
A.18	Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/etanolamina (2)	IV
A.19	Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/etilenoglicol (2)	IV
A.20	Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/n-metil-2-pirrolidona (2)	IV

Figura	Título	Página
A.21	Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/etilenodiamina (2)	IV
A.22	Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexeno (1)/água (2)	IV
A.23	Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexeno (1)/etanolamina (2)	V
A.24	Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexeno (1)/etilenoglicol (2)	V
A.25	Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexeno (1)/etilenodiamina (2)	V
A.26	Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexeno (1)/n-metil-2-pirrolidona (2)	V

Lista de Tabelas

Tabela	Título	Página
1.1	Efeito dos sais precursores sobre o desempenho catalítico de catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ , para uma conversão de 10 % de benzeno	21
1.2	Composição química de catalisadores Ru/CeO ₂ submetidos a diferentes tratamentos de ativação	27
1.3	Efeito dos solventes na hidrogenação parcial do benzeno	36
1.4	Número de estágios necessários para a separação da mistura benzeno-cicloexano-cicloexeno	42
1.5	Condições de operação da coluna extrativa	45
2.1	Nomenclatura dos catalisadores preparados	51
2.2	Técnicas de caracterização dos sólidos	52
2.3	Condições experimentais do procedimento de TPR	60
2.4	Propriedades físico-químicas dos solventes	62
2.5	Condições da reação de hidrogenação parcial do benzeno	63
2.6	Condições de análise por cromatografia gasosa	64
3.1	Área superficial específica (Sg) para suportes e catalisadores	74
3.2	Composição química elementar para suportes e catalisadores	78
3.3	Energias de ligação de referência para os elementos das prováveis espécies presentes nos sólidos estudados	81

Tabela	Título	Página
3.4	Energias de ligação obtidas para os elementos nos sólidos estudados	82
3.5	Razões atômicas entre elementos presentes na superfície dos sólidos	83
3.6	Consumo de H ₂ a partir dos perfis de TPR dos catalisadores	88
3.7	Desempenho dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂	93
3.8	Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com os catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂	94
3.9	Desempenho dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ com adição de ZnSO ₄ ao meio reacional	98
3.10	Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ com adição de ZnSO ₄ no meio reacional	99
3.11	Desempenho dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ : influência do método de redução	102
3.12	Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ : influência do método de redução	102
3.13	Desempenho dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ com adição de EDA	107
3.14	Desempenho dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ com adição de AET	111
3.15	Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ com adição de AET	112

Tabela	Título	Página
3.16	Desempenho dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ com adição de NMP	116
3.17	Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ com adição de NMP	117
3.18	Desempenho dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ com adição de MEG	122
3.19	Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ com adição de MEG	123
3.20	Desempenho dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ com adição de MEA	127
3.21	Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ com adição de MEA	127
4.1	Dados da alimentação da unidade de separação	134
4.2	Características dos equipamentos para a destilação extrativa com MEA	136
4.3	Parâmetros das correntes do processo de destilação extrativa com MEA	137
4.4	Consumo energético no processo de destilação extrativa com MEA	139
4.5	Parâmetros de análise do processo de destilação extrativa com MEA	140
4.6	Características dos equipamentos para destilação extrativa com NMP	141
4.7	Parâmetros das correntes do processo de destilação extrativa com NMP	144

Tabela	Título	Página
4.8	Consumo energético do processo de destilação extrativa com NMP	146
4.9	Parâmetros de análise do processo de destilação extrativa com NMP	147
4.10	Características dos equipamentos para a destilação extrativa com MEG	149
4.11	Parâmetros das correntes do processo de destilação extrativa com MEG	151
4.12	Consumo energético do processo de destilação extrativa com MEG	154
4.13	Parâmetros de análise do processo de destilação extrativa com MEG	155
4.14	Comparativo entre os principais parâmetros do processo de separação	157
B.1	Azeótropos do sistema benzeno-água-cicloexano-cicloexeno utilizando o modelo UNIQUAC	VI
B.2	Azeótropos do sistema benzeno-água-cicloexano-cicloexeno-acetato de etila utilizando o modelo UNIQUAC	VI
B.3	Azeótropos do sistema benzeno-água-cicloexano-cicloexeno-etilenoglicol utilizando o modelo UNIQUAC	VII
B.4	Azeótropos do sistema benzeno-água-cicloexano-cicloexeno-etilenodiamina utilizando o modelo NRTL	VII

Introdução

A hidrogenação parcial do benzeno é uma reação química de grande interesse científico e industrial, uma vez que o cicloexeno formado pode ser empregado para a obtenção de diversos produtos, em razão de sua dupla ligação altamente reativa. Em particular, a partir do cicloexeno é possível produzir o cicloexanol e a cicloexanona, intermediários na rota de fabricação de poliamidas como o nylon [SATO et al. (1998) e DENG et al. (1999)]. Além disso, esta reação é uma aplicação alternativa interessante para a eliminação do benzeno, visto que restrições ambientais severas têm limitado a presença de compostos aromáticos em combustíveis (DIETZSCH et al., 2000).

Todos os metais classicamente empregados em catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno, porém os catalisadores à base de rutênio têm recebido maior destaque, pois conduzem aos maiores rendimentos do produto intermediário na reação consecutiva benzeno \rightarrow cicloexeno \rightarrow cicloexano. A natureza dos sais precursores de rutênio também pode influenciar a atividade e a seletividade catalítica. Os catalisadores de Ru preparados a partir de precursores clorados se apresentam mais seletivos com relação aos precursores de Ru não clorados, quando empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno (NUNES e ALMEIDA, 1990).

A preparação de catalisadores de rutênio tem sido estudada por diversos pesquisadores, notadamente no caso das impregnações incipiente e úmida. A impregnação incipiente está relacionada ao volume de líquido que o suporte adsorve, sendo o sal do metal precursor solubilizado neste volume. Por outro lado, no caso da impregnação úmida, o suporte é colocado em suspensão, à qual uma solução do sal precursor é adicionada lentamente, sob agitação e aquecimento. Alguns autores atribuem à impregnação úmida uma maior dispersão do metal sobre a superfície do suporte, o que leva a um aumento na atividade catalítica do sólido [SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) e BU et al. (2007)].

Contudo, sabe-se que para obter maiores rendimentos de cicloexeno com os catalisadores de Ru, a presença de água no meio reacional é necessária (JOHNSON e NOWACK, 1975). Com isso, aumenta-se o grau de complexidade do sistema reacional, pois na presença da fase líquida no meio reacional, a transferência de massa é fortemente

afetada. Neste caso, o benzeno e o hidrogênio têm que atravessar a camada de água que envolve o catalisador, para, então, reagirem sobre seus sítios ativos. Na presença de água no meio reacional, é necessário que as partículas do catalisador estejam envolvidas por uma camada de água, não somente para promover a dessorção do cicloexeno formado, como também para evitar a sua adsorção e a indesejada hidrogenação a cicloexano. Alguns autores têm apresentado trabalhos nos quais a adição de solventes orgânicos aumentaria a hidrofilicidade ao redor das partículas de rutênio, tornando a dessorção do cicloexeno ainda mais evidente e impedindo que este retorne ao catalisador [SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), SPINACÉ e VAZ (2003) e FAN et al. (2008)].

Em 1992, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP iniciou suas pesquisas sobre a hidrogenação parcial do benzeno, em colaboração com o Centro de Pesquisa da Rhodia em Paulínia-SP. Assim, MERTZWEILLER et al. (1993 e 1994) realizaram um estudo preliminar sobre a influência dos suportes alumina e carvão, do tipo de solvente (metilcicloexano, octanol e isopropanol) e das condições de reação para a hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio, conduzida em meio reacional trifásico. Posteriormente, CARVALHO (1996) desenvolveu um estudo sobre a influência da presença de zinco em catalisadores Ru/Al₂O₃, no qual constatou que um teor otimizado desse aditivo pode elevar o rendimento de cicloexeno. Por sua vez, MOURA (1998) estudou a influência dos suportes titânia e alumina em catalisadores de Ru. Os resultados mostraram que o catalisador Ru/TiO₂, reduzido a 473 K, apresentou um desempenho melhor que o do sistema Ru/Al₂O₃. Em seu trabalho sobre a influência dos aditivos Fe, Sn e Zn em catalisadores de Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂, SILVA (2000) observou um melhor desempenho do catalisador suportado em titânia e aditivado com Zn. Em 2003, ZONETTI concluiu uma pesquisa sobre a influência das etapas de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho catalítico do sistema Ru/CeO₂. A seguir, MOURA (2004) estudou a influência da adição de Ti, Eu, Sm e Yb sobre as propriedades físico-químicas de catalisadores à base de rutênio suportados em Al₂O₃, CeO₂, TiO₂ e La₂O₃, bem como sobre o meio reacional trifásico de hidrogenação parcial do benzeno. Os maiores rendimentos de cicloexeno foram obtidos com o catalisador de rutênio suportado em céria e aditivado com Ti, tendo-se a presença de TiCl₃ no meio reacional. Paralelamente, NAVARRO (2004)

estudou a influência da adição de Ti ao catalisador Ru/CeO₂, bem como ao meio reacional trifásico, empregando as mesmas condições que MOURA (2004). Na reação de hidrogenação parcial do benzeno, o sistema Ru1%Ti/CeO₂ levou aos maiores rendimentos máximos de cicloexeno, tendo-se também verificado a existência de uma quantidade ótima para a adição de TiCl₃ ao meio reacional. Já em 2007, SILVA observou que, para catalisadores suportados em alumina, o cloro residual promove um aumento no rendimento de cicloexeno, enquanto que para catalisadores suportados em céria, o cloro praticamente não influencia o rendimento. RODRIGUES (2008) trabalhou com catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ tendo diferentes diâmetros de partícula e áreas específicas. Nesse trabalho, aponta que os maiores rendimentos de cicloexeno foram obtidos para catalisadores de Ru/Al₂O₃ com os menores valores de áreas específicas (15 m²/g) e diâmetros médio de partículas (4 µm). Recentemente, ZANUTELLO (2009) utilizou rutênio suportado em carvão para avaliar a influência dos tratamentos aplicados ao suporte. Concluiu que o desempenho catalítico do sistema Ru/C é influenciado pela presença de determinados grupos funcionais na superfície do carvão. Os grupos carbonila atuam de forma negativa sobre o desempenho catalítico, diminuindo tanto a atividade quanto a seletividade da reação, enquanto que o aumento dos grupos carboxílicos conduz a catalisadores mais ativos e a rendimentos de cicloexeno mais elevados. Cabe ressaltar que, até então, os catalisadores estudados no LDPC foram todos preparados através do método de impregnação incipiente.

Empregando a preparação por via úmida, FAN et al. (2008) obtiveram catalisadores bimetalícos de RuCoB/γ-Al₂O₃, que foram reduzidos com NaBH₄. Os autores argumentaram que as presenças do Co e do B, aliadas ao método de preparação, resultam em uma alta dispersão do metal, levando a atividades catalíticas elevadas. BU et al. (2007) trabalharam com catalisadores de Ru/SBA-15 reduzidos com hidrogênio, no intuito de realizar uma comparação entre o desempenho dos catalisadores preparados por impregnação incipiente e úmida. Segundo os autores, através de Microscopia Eletrônica de Transmissão, observou-se que o catalisador preparado por impregnação úmida apresenta maior dispersão metálica, enquanto que no catalisador preparado por impregnação incipiente se observa uma aglomeração de partículas de rutênio. Os autores verificaram ainda que o rendimento de cicloexeno é maior para os catalisadores preparados por

impregnação úmida, e que este elevado rendimento é obtido para maiores conversões de benzeno. Os autores atribuem os melhores resultados obtidos à maior dispersão de rutênio no catalisador.

Como forma de modificar a hidrofilicidade do catalisador, a adição de solventes orgânicos ao meio reacional foi estudada por diversos autores [MERTZWEILLER et al. (1993), AUGUSTINE (1996), SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), SPINACÉ e VAZ (2003) e FAN et al. (2008)]. Destes, destaca-se o trabalho de SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), que trabalharam com catalisadores de Ru/Al₂O₃. Os autores concluíram que para determinada quantidade de monoetanolamina ocorre um aumento considerável do rendimento de cicloexeno, que chega a ser maior que o rendimento observado com a adição de ZnSO₄ ao meio reacional. SPINACÉ e VAZ (2003) trabalharam com catalisadores de Ru/SiO₂ e observaram que a adição de etilenoglicol também conduz à rendimentos de cicloexeno mais elevados. FAN et al. (2008) estudaram o efeito de diversos solventes orgânicos sobre o desempenho de catalisadores RuCoB/ γ -Al₂O₃, obtendo elevados rendimentos de cicloexeno com a adição de aminas ao meio reacional.

Além da complexidade da obtenção de um alto rendimento de cicloexeno, a reação de hidrogenação parcial do benzeno oferece ainda outro desafio no que diz respeito à separação dos produtos de reação. A mistura benzeno-cicloexano-cicloexeno, em razão da baixa volatilidade relativa entre seus componentes, é tida como de difícil separação (VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI, 2000). De fato, a separação desta mistura é praticamente inviável através de processos de destilação convencional, sendo necessário o uso de outras técnicas, notadamente as destilações azeotrópica ou extrativa. Em ambos os processos, um solvente altera a volatilidade relativa da mistura, o que leva à separação de um ou mais componentes com maior facilidade. A destilação extrativa é mais utilizada industrialmente, por razões econômicas que limitam a aplicação da destilação azeotrópica a correntes cuja composição de aromáticos é superior a 90 % (VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI, 2000).

Com relação aos solventes utilizados para a destilação extrativa, KANDA et al. (1996) sugerem o uso de n-metil-2-pirrolidona (NMP), que é um composto nitrogenado. De acordo com estes autores, a separação entre cicloexano e cicloexeno é obtida facilmente com a adição de NMP como agente de arraste. Já VEGA et al. (1997) realizaram um estudo

para a seleção de solventes adequados para a destilação extrativa da mistura benzeno-cicloexano-cicloexeno. Estes autores verificaram que os solventes mais apropriados para a separação seriam a n,n-dimetilacetamida e o NMP.

Dado o exposto, o presente trabalho tem por objetivo estudar o desempenho de catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ preparados através dos métodos de impregnação incipiente e impregnação úmida. Objetiva-se ainda estudar os efeitos da adição dos solventes etilenodiamina, acetato de etila, n-metil-2-pirrolidona, monoetilenoglicol e monoetanolamina ao meio reacional, e a utilização destes solventes na separação dos produtos da reação, estudadas com o *software* Aspen Plus[®].

Assim, o Capítulo 1 apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre a reação de hidrogenação parcial do benzeno, de modo a ressaltar aspectos importantes desta reação e relacionar os mais recentes trabalhos na área de produção de cicloexeno.

No Capítulo 2, são apresentadas e detalhadas as técnicas de análise por cromatografia à gás, e de caracterização dos suportes e catalisadores, notadamente a titulação potenciométrica, o método de adsorção de N₂ (método de B.E.T.), e as técnicas de MEV+EDX, XPS e TPR. Neste Capítulo é apresentada também uma análise termodinâmica das misturas de benzeno, cicloexano, cicloexeno, água e solventes com o objetivo de se definir um modelo termodinâmico que represente os componentes para utilização nas simulações.

O Capítulo 3 reúne o conjunto de resultados experimentais obtidos, seja por meio da caracterização dos sólidos, seja através dos testes catalíticos realizados neste trabalho, os quais são interpretados à luz dos conhecimentos disponíveis na literatura especializada.

O Capítulo 4 apresenta os resultados das simulações de destilação extrativa dos componentes do sistema estudado. Estes resultados são avaliados e discutidos com relação às principais variáveis do processo, tais como consumo de energia, consumo de solvente, pureza e vazão dos produtos separados.

Por fim, apresentam-se as principais conclusões deste estudo e propõem-se algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros, com vistas ao esclarecimento de questões relativas ao assunto da pesquisa realizada.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

1.1 – Hidrogenação Parcial do Benzeno

1.1.1 – Características da reação

A reação de hidrogenação parcial do benzeno tem como característica ser uma reação sucessiva, exotérmica e amplamente favorável à produção de cicloexano, como indica o trabalho de JOHNSON e NOWACK (1975). A reação de formação do cicloexeno pode ser compreendida como uma das etapas da hidrogenação total do benzeno, conforme ilustrado na Figura 1.1. Pesquisas recentes têm levado a rendimentos de cicloexeno significativos, não evitando, porém, a formação de grandes quantidades de cicloexano. Para a obtenção de maiores seletividades no produto intermediário, é necessária a aplicação de uma estratégia cinética para o problema, com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados.

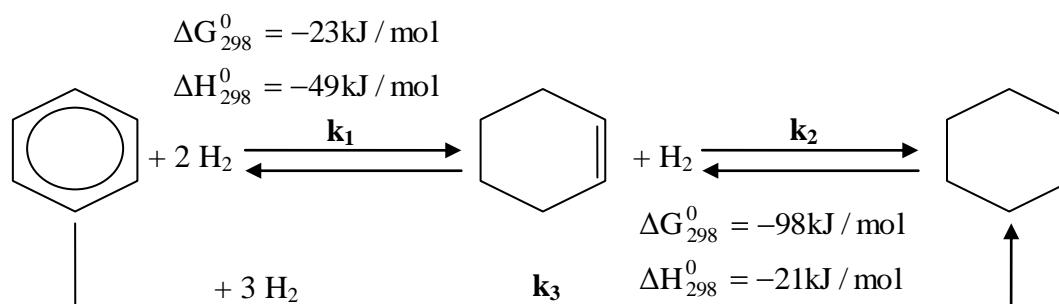


Figura 1.1 – Parâmetros termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno (JOHNSON e NOWACK, 1975)

O mecanismo mais aceito para o sistema reacional da hidrogenação catalítica do benzeno (Figura 1.2) é proposto por Horiuti-Polanyi para hidrogenações catalíticas, no qual as espécies adsorvidas na superfície podem reagir ou sofrer dessorção para o meio. Tal mecanismo permite uma melhor visualização dos aspectos cinéticos envolvidos na busca de maiores rendimentos de cicloexeno, a despeito das limitações termodinâmicas. Nessas

condições, pode-se considerar que uma seletividade de cicloexeno mais elevada somente pode ser esperada quando o intermediário estiver fracamente ligado à superfície do catalisador, ocorrendo sua dessorção antes de sua hidrogenação a cicloexano. De acordo com este mecanismo, o cicloexeno é o primeiro produto de reação com efetiva chance de dessorver para a fase fluida, uma vez que o cicloexadieno não é um produto estável na superfície do catalisador, com taxa de hidrogenação muito superior à sua taxa de dessorção.

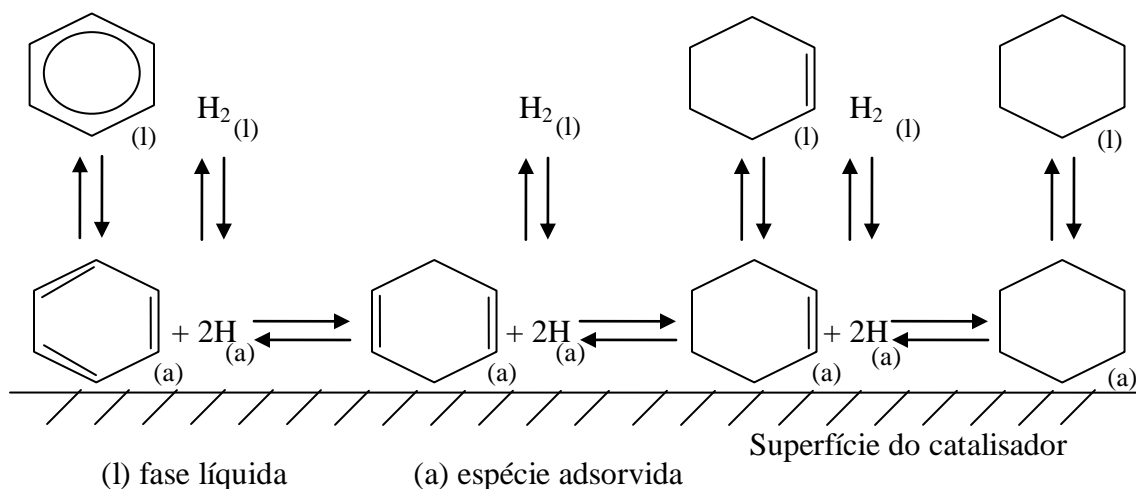


Figura 1.2 – Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno sobre metais do grupo VIII (STRUIJK et al., 1992)

1.1.2 – Importância industrial

A hidrogenação parcial do benzeno, para obtenção de cicloexeno, é uma reação química de grande interesse científico e industrial [ODEBRAND et al. (1981), STRUIJK et al. (1992 a e b), HRONEC et al. (1996) e RONCHIN e TONILO (2001)]. O cicloexeno, com sua dupla ligação de alta reatividade, pode ser usado como intermediário na produção de uma série de compostos, destacando-se o cicloexanol e a cicloexanona, intermediários na rota de fabricação de poliamidas, como o nylon, além de seus derivados serem estruturas valiosas para a síntese de diversos compostos em química fina [SETOYAMA et al. (1995), RICHARD et al. (1995), ASHIDA e IWASAKI (1999) e RONCHIN e TONILO (1999)].

Além do interesse industrial, esta reação é uma aplicação alternativa interessante para o benzeno, visto que severas restrições ambientais, impostas pela legislação, têm limitado a presença de aromáticos em combustíveis (DIETZSCH et al., 2000).

O processo mais difundido industrialmente para a produção do nylon, parte da hidrogenação total do benzeno (Figura 1.3). O cicloexano obtido sofre uma oxidação catalítica, produzindo uma mistura de cicloexanol e cicloexanona, com rendimento entre 65 e 90 %, mas para baixas conversões, da ordem de 5 a 12 %. A partir deste ponto, o processo pode seguir duas rotas com finalidades distintas: (i) a mistura pode ser utilizada em uma oxidação com ácido nítrico para a produção do ácido adípico, matéria prima básica para a obtenção do nylon 6,6; (ii) a mistura é desidrogenada com um catalisador de óxido de zinco, para obter cicloexanona pura, necessária para a produção da caprolactama, estrutura básica para a obtenção do nylon 6 (CARVALHO, 1996).

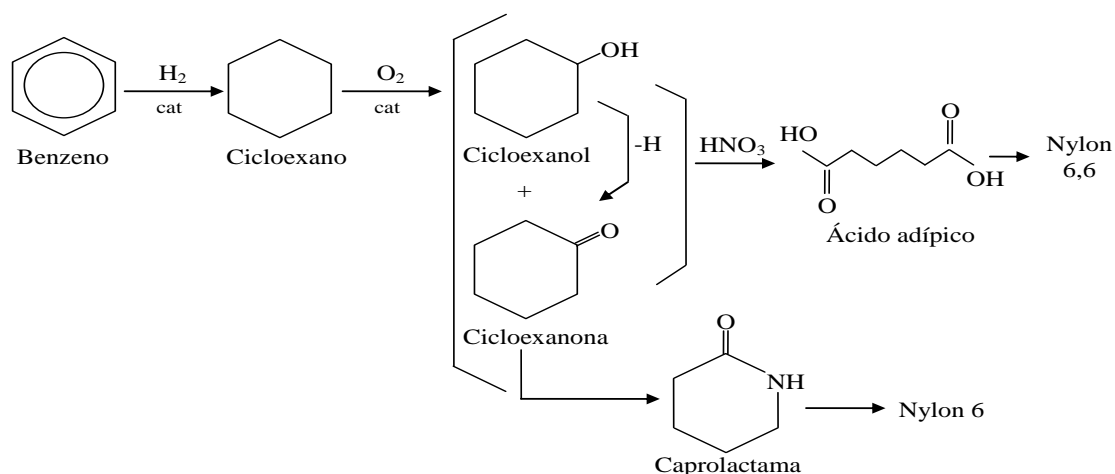


Figura 1.3 – Rota para a produção de nylon através da reação de oxidação catalítica do cicloexano (CARVALHO, 1996)

O primeiro processo de produção de nylon 6 e também do nylon 6,6, foi a partir da hidrogenação do fenol (Figura 1.4), pelo qual se obtém diretamente cicloexanol em proporções desejadas, por meio da utilização de catalisadores adequados. Nesse caso, tipicamente, são empregados catalisadores à base de Ni, contendo Co, Cu ou Mn, suportados em alumina, ou ainda em ácido silícico, para a produção de cicloexanol, obtendo-se rendimentos de até 98 %. A hidrogenação do fenol a cicloexanona pode ser realizada em fase vapor com uma grande variedade de metais nobres, como Pd, Pt, Ir, Ru,

Rb e Os, levando a rendimentos de 95 % para 100 % de conversão. A grande vantagem dessa rota industrial é a obtenção direta da cicloexanona, em proporções desejadas, caso se queira obter a caprolactama para produção de nylon 6. No entanto, uma das principais desvantagens deste processo é o maior custo do fenol frente ao benzeno.

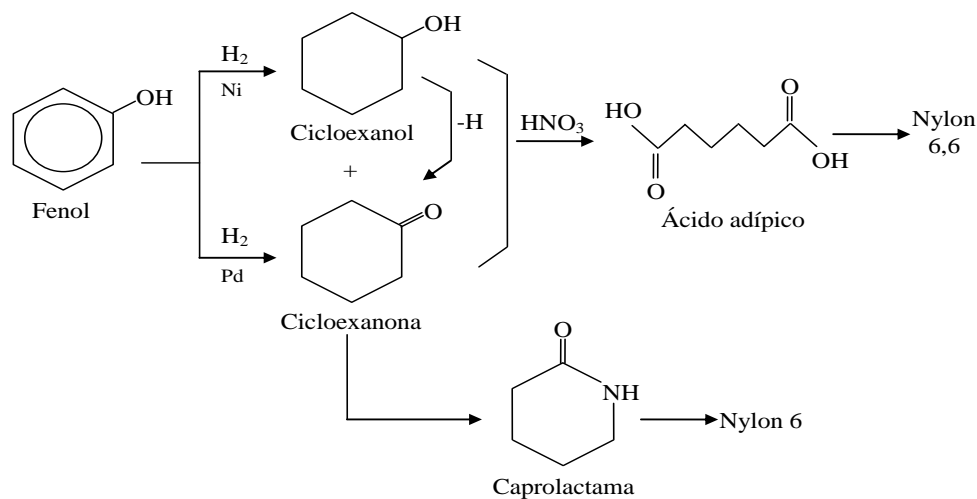


Figura 1.4 – Rota para a produção de nylon através da hidrogenação catalítica do fenol (CARVALHO, 1996)

Já o processo através da hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno (Figura 1.5) não é muito utilizado industrialmente, mas reúne vantagens dos dois processos descritos anteriormente: matéria-prima mais barata e produção de cicloexanona em proporções desejadas. Nele, o cicloexanol é obtido facilmente pela hidratação catalítica do cicloexeno. Em seguida, tem-se uma desidrogenação a cicloexanona (para a produção do nylon 6) ou uma oxidação com o ácido nítrico (para a produção do nylon 6,6), gerando ácido adípico. No entanto, uma grande desvantagem desse processo, com relação aos anteriores, é a formação de misturas de benzeno, cicloexano e cicloexeno, cuja separação é difícil por se tratarem de compostos com pontos de ebulição muito próximos.

Cabe ressaltar que o ácido adípico é um produto químico importante utilizado na fabricação do nylon 6,6, que está presente em fibras de carpete, tapeçaria, reforço de pneus e partes de automóvel. Sua produção mundial gira em torno de 2,2 milhões de toneladas ao ano e utiliza em geral, ácido nítrico como agente oxidante em uma de suas etapas. Esse processo industrial é responsável pelo lançamento na atmosfera de 5 a 8 % de todo o N_2O

antropogênico, considerado um dos principais contribuintes para o efeito estufa e também para a destruição da camada de ozônio (LENARDÃO et al., 2003).

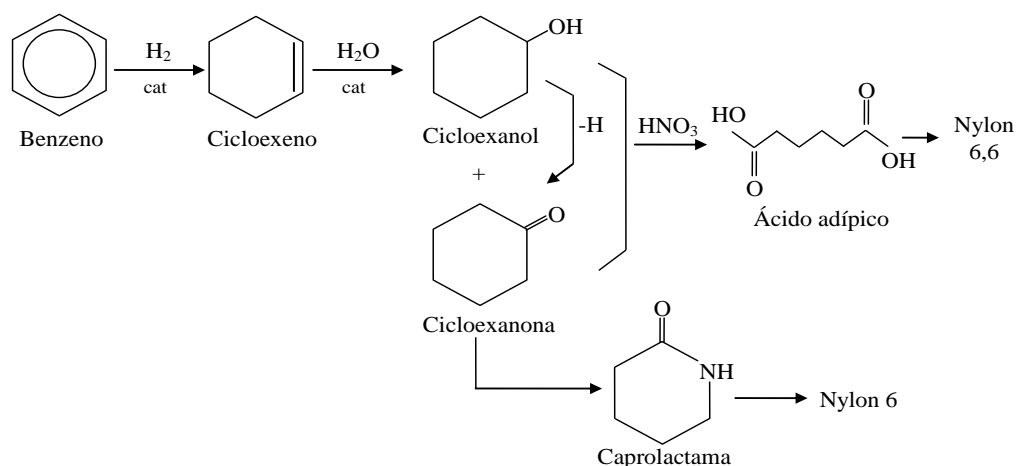


Figura 1.5 – Rota para a produção de nylon através da hidrogenação catalítica parcial do benzeno (CARVALHO, 1996)

Como forma de reduzir a produção de N_2O gerado na rota anterior, pesquisadores da Universidade de Nagoya, Japão, desenvolveram uma rota alternativa para a produção de ácido adípico, a partir da hidrogenação parcial do benzeno, seguida pela oxidação direta do cicloexeno obtido (Figura 1.6). Essa rota emprega condições de catálise de transferência de fase (CTF) e água oxigenada concentrada, como agente oxidante (SATO et al., 1998). Tal processo apresenta alto rendimento, não gera resíduos tóxicos e utiliza condições mais brandas de temperatura. Os pesquisadores garantem que é um processo seguro, menos corrosivo e que pode ser empregado em larga escala, sem maiores problemas operacionais.

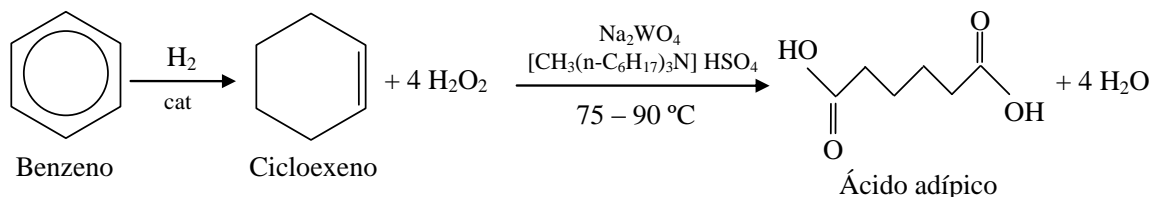


Figura 1.6 – Rota menos poluente para a produção do ácido adípico através da oxidação direta do cicloexeno (SATO et al., 1998)

DENG et al. (1999) reportaram que o composto $[CH_3(n-C_8H_{17})_3N]HSO_4$, utilizado por SATO et al. (1998), apresenta um custo elevado para a produção industrial de ácido

adípico e que a amônia liberada por este catalisador de transferência de fase é geralmente nociva para o meio ambiente. DENG et al. (1999), apresentam alternativas para a substituição do composto, tal como o ácido oxálico, recomendado pelos autores por possuir baixo custo e impacto ambiental, sem perder a eficiência do composto de SATO et al. (1998). Os autores ainda investigam uma possível recuperação do catalisador utilizado e o uso de oxigênio proveniente do ar para tornar esta rota de produção ainda menos poluente.

Outra aplicação da hidrogenação de aromáticos é no controle do teor destas substâncias em combustíveis, sendo desejável sua presença na gasolina e indesejável no Diesel.

De acordo com a portaria n.º 309 da ANP, a gasolina automotiva deve possuir certos requisitos de qualidade. Dentre os parâmetros físico-químicos utilizados na avaliação da qualidade da gasolina destaca-se o índice de octanas, propriedade diretamente associada ao desempenho e à potência do motor (ASSIS et al., 2004). O índice de octanas é determinado a partir da curva de calibração relacionando a taxa de compressão do motor padrão ao número de octano da amostra conhecida. Esta curva é obtida pelo levantamento de uma série de experimentos em misturas de iso-octano e n-heptano. O iso-octano puro tem número de octano 100 e o n-heptano tem octanagem zero (MARQUES et al., 2003).

Segundo MARQUES et al. (2003), para obter compostos com índice de octanagem mais alto, recorre-se à reforma catalítica que inclui reações de isomerização, alquilação e polimerização. Em alguns casos, as reações de desidrogenação dos naftênicos, gerando aromáticos e o hidrocrackeamento das parafinas mais pesadas, obtendo-se parafinas mais leves levam a um aumento na octanagem da gasolina.

O ciclo do motor a diesel se diferencia do ciclo do motor a gasolina basicamente pelo uso da vela: no motor a gasolina, o combustível deve resistir às altas compressão e temperatura do motor, e se incinerar apenas quando a chama iniciada pela fagulha provocada pela vela o alcança. Em contrapartida, no motor a diesel, não há vela. No ciclo Diesel, inicialmente o cilindro admite o ar com a descida do pistão, então o pistão comprime este ar a pressões bastante altas, o que eleva a temperatura até cerca de 600 °C, sendo então injetado o óleo diesel. No momento em que o óleo diesel é injetado, em gotas bem pequenas, estas gotas devem iniciar sua vaporização e queima superficial. Neste momento, a temperatura vai se elevando e a parte da gota que ainda está líquida sofre

reações de formação de aromáticos até formar uma pequena partícula de coque. A partícula de coque formada ainda deve ser queimada até o fim do ciclo, ou então, ela será ejetada do pistão em forma de fuligem.

Portanto, o óleo diesel deve iniciar sua queima o mais próximo possível da injeção, para que haja tempo de se formar a partícula de coque e dela ser queimada antes da exaustão. Isso significa que este combustível deve apresentar uma temperatura de auto-ignição relativamente baixa, pois o aquecimento do óleo diesel será promovido pelo contato com o ar comprimido no cilindro. Esta temperatura de auto-ignição, juntamente com algumas outras propriedades, é diretamente proporcional ao Número de Cetano, que é uma especificação do diesel em todo o mundo.

A temperatura de autoignição aumenta na seguinte ordem: Compostos Parafínicos < Compostos Naftênicos (anéis não-aromáticos) < Compostos Aromáticos. Por isso, é fundamental para a qualidade do óleo diesel a hidrogenação de compostos aromáticos. O processo da hidrodesaromatização (HDA) tornou-se fundamental para que o produto final tenha a qualidade de ignição e nível de emissões exigido pelas futuras especificações.

De acordo com DAUZACKER et al. (2002), o processo de HDA pode ser dividido em dois grupos: o moderado e o profundo. No primeiro caso, são utilizados catalisadores à base de Ni-Mo, Co-Mo e Ni-W na forma sulfetada, suportados em alumina. Já o HDA profundo, quando a concentração de aromáticos no produto pode ficar abaixo de 5 %, usualmente é realizado com catalisadores à base de metais nobres (Pt, Pd), que são suportados em zeólita, alumina ou sílica-alumina. Estes catalisadores são bem mais ativos do que os primeiros, podendo operar em temperaturas entre 50 e 100 °C mais baixas. Isso, por sua vez, permite a utilização de pressões parciais de hidrogênio também menores. O grande inconveniente dessa opção é que esses catalisadores são sensíveis ao envenenamento por S e N, exigindo um hidrotratamento prévio da carga em níveis elevados de pressão, o que limita o seu uso a concentrações entre 5 e 10 % de aromáticos no produto final.

Em uma refinaria, os processos de hidrogenação de aromáticos ocorrem em uma unidade de hidrotratamento, em um catalisador preparado para remover enxofre, nitrogênio, hidrogenar olefinas e ainda os aromáticos (geralmente sulfetos mistos de metais dos grupos 9 ou 10, juntamente com metais do grupo 6). Como a remoção destes contaminantes

também é fundamental, o catalisador geralmente não consegue hidrogenar todos os aromáticos, chegando a hidrogenar em torno de 10 a 30 % do carbono aromático. Com a tecnologia disponível atualmente, a hidrogenação parcial de aromáticos predomina e o ganho de Número de Cetano é menor comparado à hidrogenação total.

1.2 – Catalisadores para a Hidrogenação Parcial do Benzeno

Catalisadores são materiais que aumentam a velocidade de uma reação química sem que sejam consumidos no processo. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento da velocidade.

A reação de hidrogenação do benzeno praticamente não ocorre na ausência de catalisador. No equilíbrio termodinâmico, pode ser esperado apenas 0,10 % de rendimento para o produto desejado na hidrogenação parcial do benzeno, o cicloexeno. Para a obtenção de maiores seletividades do produto intermediário é necessária a aplicação de uma estratégia cinética com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados. Por isso, a escolha do catalisador adequado é de extrema importância para essa reação.

Todos os metais classicamente empregados como catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno, mas as suas atividades para esta reação seguem a ordem Rh>Ru>>Pt>>Pd>Ni>Co (RYLANDER, 1985). No entanto, o rutênio se revelou como sendo o metal que conduz aos melhores resultados de seletividade e rendimento para a produção de cicloexeno [MIZUKAMI et al. (1993), NAGAHARA et al. (1997), RONCHIN e TONILO (1999), STRUIJK et al. (1992)].

1.2.1 – A influência da Natureza do Suporte

Os resultados mais expressivos, tomando-se como parâmetro o rendimento de cicloexeno, foram obtidos através dos catalisadores mássicos de rutênio (SOEDE et al., 1993). No entanto, o uso de catalisadores suportados é uma alternativa muito interessante, pois devido ao custo elevado do rutênio, uma redução na quantidade a ser utilizada é

economicamente vantajosa. Além disso, a possibilidade do uso de suportes permite selecioná-los de modo que suas características favoreçam a obtenção do produto de interesse. Um exemplo é a hidrogenação parcial do benzeno em meio reacional trifásico com presença de água. Nesse caso, o suporte, com caráter hidrofílico, pode ser importante para conseguir melhores desempenhos catalíticos, por razões expostas adiante.

Os suportes possuem diversas funções, sendo a mais importante a promoção da área superficial específica do catalisador. O suporte ideal é aquele cuja função é a de melhorar a dispersão das fases ativas sem apresentar atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis.

As propriedades químicas dos catalisadores de rutênio podem ser modificadas quando esse metal é incorporado a diferentes suportes. Tais modificações podem ser atribuídas à interação entre o metal e o suporte [BOSSI et al., (1979), PRESTRIDGE et al., (1977) e JINXIANG et al., (1988)].

HRONEC et al. (1996) pesquisaram o efeito do suporte sobre a seletividade de cicloexeno na reação de hidrogenação do benzeno. Para isso, catalisadores de rutênio suportados em carvão e em polímeros aniônicos foram preparados. As condições reacionais empregadas no estudo foram as seguintes: temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 1,5 MPa, 2 mL de benzeno, 0,75 mL de água e 200 mg de catalisador. Os resultados mostraram uma maior seletividade de cicloexeno com os catalisadores suportados em resinas aniônicas, em relação aos catalisadores suportados em carvão. Tal efeito pode ser explicado com base na hidrofiliabilidade do suporte em água, o que garante uma boa acessibilidade das partículas dispersas do metal no interior do suporte polimérico hidrofílico.

No Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, estudou-se a influência de diversos suportes de catalisadores de Ru para a hidrogenação parcial do benzeno: carvão, Al_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e CeO_2 [MERTZWEILLER et al. (1993 e 1994), MOURA (1998 e 2004), SILVA (2000) e ZANUTELLO (2009)]. As reações foram realizadas a temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 5 MPa, 25 mL de benzeno, 30 mL de água e 200 mg de catalisador. Estudos recentes (MOURA, 2004), revelaram que o catalisador de Ru suportado em Al_2O_3 ($36 \text{ m}^2/\text{g}$), calcinado e reduzido a 573 K, conduz a um rendimento de

cicloexeno maior do que no caso dos suportes de CeO_2 , TiO_2 ou La_2O_3 , como pode ser observado na Figura 1.7. Porém, quando o meio reacional foi aditivado com uma solução 19 % de TiCl_3 , o catalisador Ru/CeO_2 apresentou os maiores rendimentos em cicloexeno, conforme os resultados apresentados na Figura 1.8.

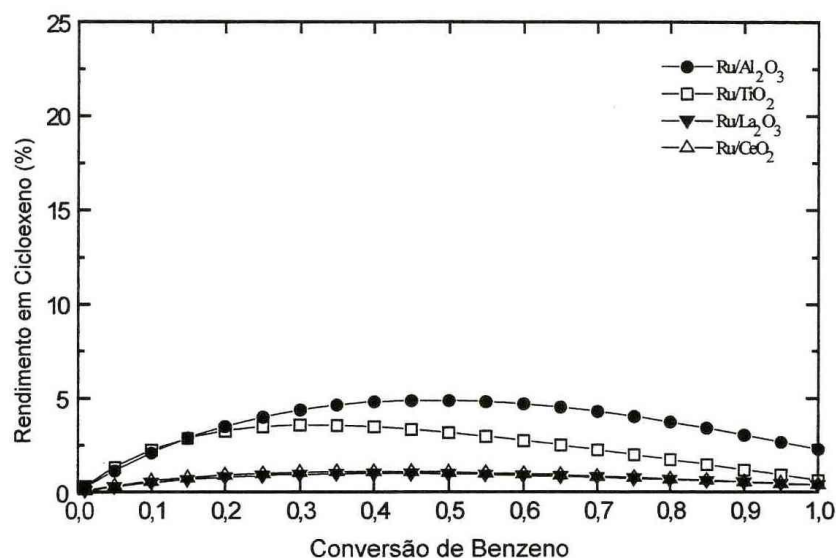


Figura 1.7 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores monometálicos sem a presença de aditivos no meio reacional (MOURA, 2004)

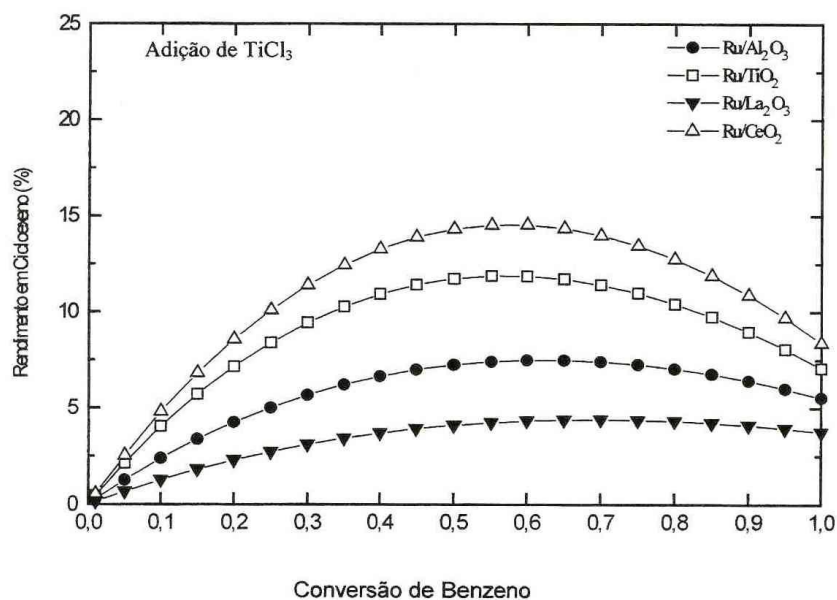


Figura 1.8 – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores monometálicos na presença de TiCl_3 no meio reacional (MOURA, 2004)

A céria (CeO_2), quando utilizada como suporte de catalisadores metálicos, apresenta algumas propriedades que podem afetar a dispersão do metal, suas propriedades de redução e oxidação bem como a interação metal-suporte. Um aumento na temperatura de redução leva a um aumento na interação rutênio-cério (MOURA, 2004).

Segundo FEITOSA et al. (2002), para temperaturas de redução superiores a 773 K, foram observados efeitos de desativação parcial de catalisadores suportados em CeO_2 , atribuídos a interações eletrônicas metal-suporte e/ou à sinterização do óxido de cério.

Uma característica importante do CeO_2 é a sua capacidade de estocar oxigênio na presença dos metais [ZOTIN (1995), KONDARIDES et al. (1998), SADI et al. (2003) e TESCHNER et al. (2001)]. Além disso, o óxido de cério também tem a capacidade de estocar o hidrogênio, tanto no caso do óxido puro, quanto no caso de catalisadores metálicos suportados nesse óxido (DATYE et al., 1995). Tal propriedade provavelmente é devida à formação de espécies hidreto do tipo $(\text{Ce-H})^{3+}$, formadas na superfície do suporte durante a redução desta superfície pelo H_2 , sendo a liberação do hidrogênio processada pela decomposição térmica dessas espécies [ZOTIN (1985) e BERNAL et al. (1993)].

Alguns autores têm observado que a redução do CeO_2 ocorre em duas etapas a aproximadamente 770 K e 1100 K, indicativos da redução de CeO_2 e Ce_2O_3 , respectivamente [LEITENBURG et al. (1997), GIORDANO et al. (2002) e HOLGADO et al. (2000)].

De modo geral, observa-se que o óxido de cério e os metais nobres estão sujeitos a interações mútuas, que dependem do metal nobre, da temperatura e da atmosfera gasosa onde o catalisador se encontra. A natureza dessa interação ainda não é bem entendida, mas as principais hipóteses são:

- 1) Formação de ligas Ce-M (onde M é um metal nobre);
- 2) Promoção de reações redox sobre o CeO_2 ;
- 3) Envolvimento de vacâncias aniônicas do CeO_2 na estabilização do metal nobre ou como sítios catalíticos parciais.

SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) estudaram o efeito de diferentes suportes na hidrogenação parcial do benzeno. Trabalhando com catalisadores preparados por impregnação a seco, contendo 5 % em massa de Ru, e reduzido por hidrogênio (identificados como H-CAT), os autores realizaram testes catalíticos com os suportes

Al_2O_3 , TiO_3 , e SiO_2 , conforme apresentado na Figura 1.9. As condições da reação foram: 443 K, 2,44 MPa e taxa de agitação de 1600 rpm. Foram adicionados ao sistema 25 cm³ de água e de benzeno e 500 ppm de monoetanolamina (MEA).

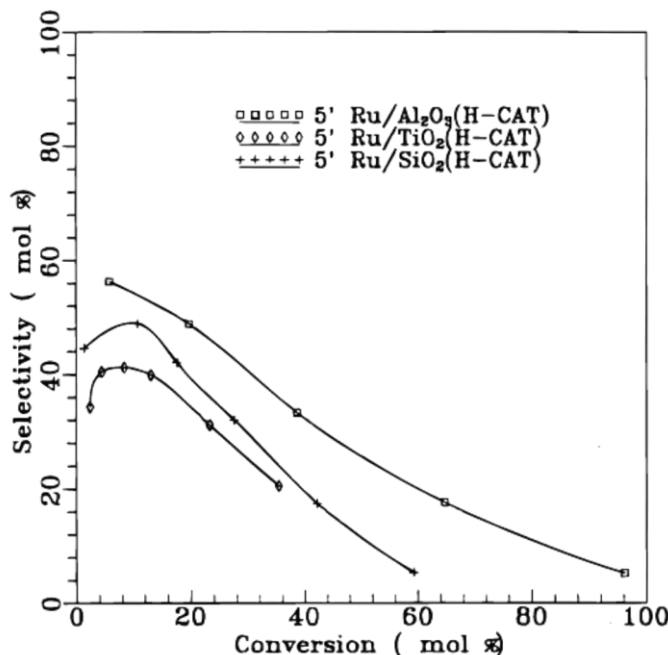


Figura 1.9 – Efeito da natureza do suporte sobre a seletividade de cicloexeno para os catalisadores contendo 5 % em massa de Ru preparados por impregnação a seco e reduzidos com hidrogênio (SURYAWANSHI e MAHAJANI, 1997)

SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) utilizaram as mesmas condições reacionais para catalisadores preparados por impregnação por via úmida, contendo 4 % em massa de Ru, e reduzidos por formaldeído (identificados como F-CAT). Foram utilizados como suporte Al_2O_3 , TiO_3 , Nb_2O_3 e ZrO_2 . A única condição operacional modificada foi a adição de 100 ppm de MEA. O resultado deste experimento, apresentado na Figura 1.10, assim como foi obtido para catalisadores preparados por impregnação incipiente e reduzidos por H_2 , aponta a alumina como sendo o suporte com o qual se obtém maiores seletividades de cicloexeno.

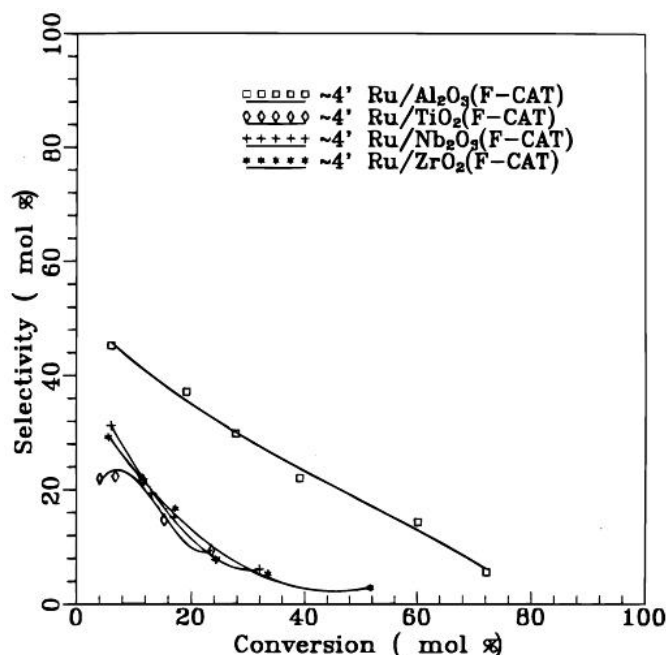


Figura 1.10 - Efeito da natureza do suporte sobre a seletividade de cicloexeno para os catalisadores contendo 4 % em massa de Ru preparados por impregnação úmida e reduzidos com formaldeído (SURYAWANSHI e MAHAJANI, 1997)

RODRIGUES (2008) estudou a influência da morfologia dos suportes na hidrogenação parcial do benzeno. Trabalhando com catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅ de diferentes áreas específicas e diâmetros de partícula, a autora concluiu que suportes de menores diâmetros de partícula (4 µm para a alumina e 9 µm para a nióbia) e menores áreas superficiais (15 m²/g para a alumina e 25 m²/g para a nióbia) possuem a característica de aumentar o rendimento de cicloexeno. A explicação para este efeito reside em reduzir o contato do cicloexeno formado com a superfície do catalisador onde sofrerá hidrogenação para cicloexano. Desta forma, com diâmetros de partícula menores, diminuem-se os comprimentos dos poros, evitando-se que o cicloexeno seja formado em locais mais distantes da superfície e sofra hidrogenação para cicloexano durante sua dessorção. Por sua vez, áreas específicas menores indicam uma menor porosidade do suporte. Conforme observado pela autora, a impregnação do metal nos suportes pouco influencia na variação de área específica, o que permite concluir que o catalisador preparado com suportes de menores áreas específicas terá como consequência áreas próximas às do suporte. Com porosidades menores, o cicloexeno tem menor probabilidade de se formar em poros

profundos, o que diminui as chances de que ocorra uma hidrogenação posterior durante sua dessorção.

Durante a comparação entre os resultados de rendimento de cicloexeno para os dois suportes testados, RODRIGUES (2008) concluiu que a alumina de baixa área específica e baixo diâmetro de partícula, que se encontrava na fase alfa, foi sempre mais seletiva que a nióbia, obtendo-se maior rendimento de cicloexeno.

Alguns autores relatam que o uso de suportes de óxidos binários tem efeito positivo no rendimento de cicloexeno. HU e CHEN (1997) usaram óxidos binários de La_2O_3 e ZnO com diferentes razões atômicas de La/Zn como suporte para o rutênio, empregando estes catalisadores na hidrogenação parcial do benzeno. De acordo com os autores, o zinco é um metal muito utilizado na literatura por proporcionar um aumento na seletividade do cicloexeno. No entanto, a maior parte das pesquisas utiliza sais de zinco como aditivo ao sistema e não como suporte. Os catalisadores contendo 2 % em massa de rutênio foram preparados por impregnação incipiente, secos em estufa a 100 °C e reduzidos por uma solução de NaBH_4 . A reação de hidrogenação foi realizada em uma autoclave contendo quantidades determinadas de catalisador, 75 cm^3 de benzeno e 100 cm^3 de uma solução 0,62 M de hidróxido de sódio. A reação foi conduzida a 150 °C e à pressão de hidrogênio de 4,31 MPa. HU e CHEN (1997) obtiveram rendimentos máximos de 35 % com suportes contendo $\text{La}/\text{Zn} = 1/5$. Os autores argumentam que a função de estabilização de compostos intermediários da hidrogenação pôde ser incorporada ao suporte, fazendo com que os catalisadores passassem de hidrofóbicos para hidrofílicos.

ZHAO et al. (2009) trabalharam com catalisadores contendo 0,15 % a 0,6 % em massa de rutênio suportado em cordierita recoberta por óxidos mistos de Al_2O_3 - ZrO_2 . Os autores argumentam que a alta área específica da mistura Al_2O_3 - ZrO_2 favoreceria a dispersão do rutênio, o que resultaria em maior número de sítios ativos para a hidrogenação parcial do benzeno. A reação na fase líquida foi conduzida em um reator contínuo de leito fixo, onde o catalisador foi previamente reduzido por fluxo de hidrogênio e tratado com uma solução de ZnSO_4 . O reator foi mantido a 150 °C e sob 3 MPa de pressão de hidrogênio. Os autores relatam que os catalisadores suportados em Al_2O_3 - ZrO_2 /cordierita apresentaram rendimentos de cicloexeno superiores àqueles obtidos por catalisadores suportados em Al_2O_3 /cordierita e ZrO_2 /cordierita em razão de sua maior área específica e

da grande quantidade de macroporos na mistura de óxidos. A razão atômica Zr/Al foi ainda otimizada em 0,116.

ZHAO et al. (2009) compararam a atividade catalítica de seus catalisadores com a atividade do catalisador da Asahi Chemical Co., principal fabricante mundial de cicloexeno via hidrogenação parcial do benzeno. Os catalisadores da Asahi são mássicos, constituídos apenas por rutênio (NAGAHARA e KONISHI, 1986). Aparentemente, os autores não utilizaram o catalisador da Asahi em seus testes, apenas contam com informações da atividade deste catalisador. O catalisador escolhido pelos autores para o teste foi otimizado ($Zr/Al = 0,116$), possuindo área específica de $90 \text{ m}^2/\text{g}$. Os catalisadores da Asahi e de ZHAO et al. apresentaram rendimento de cicloexeno próximos (30 %), porém a seletividade do catalisador suportado foi muito menor que a do catalisador mássico. Assim, além de produzir cicloexeno, foi gerada uma grande quantidade de cicloexano. Os autores argumentam que apesar de não ser o produto desejado, o cicloexano possui alto valor industrial. Esta menor seletividade apresentada pelo catalisador de ZHAO et al. pode estar relacionada com a área específica de seu catalisador, conforme mostrado por RODRIGUES (2008). Assim, o catalisador da Asahi, sendo mássico, não possui área específica, fato que pode levar à alta seletividade de cicloexeno.

1.2.2 – Sais precursores de rutênio

As propriedades de catalisadores metálicos geralmente dependem do método de preparação, da natureza do sal precursor e da maneira como este é depositado sobre o suporte, bem como das condições de calcinação e redução.

O tipo de precursor do metal usado na preparação de sistemas M/CeO_2 influencia drasticamente a microestrutura e as propriedades dos catalisadores. Isto é geralmente devido à habilidade única da céria para reter espécies cloradas, quando o catalisador é preparado através de um precursor metálico contendo cloreto, possivelmente devido à formação de oxicloreto de cério ($Ce^{III}OCl$) [KONDARIDES et al. (1998), BERNAL et al. (1993), KEPINSKI et al. (1997) e (2000)].

O sal precursor, mesmo após as etapas de calcinação e ativação, pode deixar contaminantes sobre o catalisador, os quais poderão influenciar o desempenho catalítico do

sólido. Em particular, o cloreto, remanescente de precursores clorados, pode influenciar a dispersão metálica e a quantidade de hidrogênio adsorvido [NUNES e ALMEIDA (1990) e CHAVES (2004)].

De uma forma geral, catalisadores preparados a partir de precursores clorados se apresentam mais seletivos, com relação ao caso de precursores não clorados, no caso da reação de hidrogenação parcial do benzeno. MILONE et al. (1996) estudaram três diferentes sais precursores de Ru no preparo de catalisadores de Ru/Al₂O₃ para a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexeno. Os autores observaram que a seletividade de cicloexeno depende do precursor usado na preparação do catalisador (Tabela 1.1). Os catalisadores preparados a partir de RuCl₃ são mais seletivos do que os catalisadores preparados através de Ru(acac)₃ ou Ru(NO)(NO₃)₃. Assim, o melhor desempenho catalítico pode ser devido à presença de cloro residual na superfície do catalisador.

Tabela 1.1 – Efeito dos sais precursores sobre o desempenho catalítico de catalisadores de Ru/Al₂O₃, para uma conversão de 10 % de benzeno (MILONE et al., 1996)

Precursor	Fração mássica de Ru (%)	Seletividade de C ₆ H ₁₀ (%)
RuCl ₃	1,0	15
RuCl ₃	2,0	16
RuCl ₃	4,0	17
Ru(acac) ₃	1,0	10
Ru(acac) ₃	2,5	8,0
Ru(acac) ₃	4,0	11
Ru(NO)(NO ₃) ₃	1,0	6,0
Ru(NO)(NO ₃) ₃	2,5	6,0
Ru(NO)(NO ₃) ₃	4,0	7,0

acac: acetilacetato

SILVA (2007) estudou o papel do cloro na hidrogenação parcial do benzeno e concluiu que o cloro residual dos sais precursores influencia as propriedades dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ de maneira diversificada e complexa. Este cloro residual promove um aumento no rendimento de cicloexeno e na atividade do catalisador Ru/Al₂O₃

reduzido. No entanto, quando TiCl_3 é adicionado ao meio reacional, a atividade catalítica do referido catalisador diminui. Os resultados de SILVA (2007) para catalisadores de Ru/CeO_2 indicam que o cloro tem pequena influência sobre seu desempenho catalítico. Já a adição de compostos clorados no meio reacional influencia de maneira significativa o rendimento de cicloexeno, de acordo com a natureza do cátion deste aditivo. Tem-se que para os aditivos HCl e ZnCl_2 , o desempenho do catalisador foi prejudicado, enquanto que para o aditivo NaCl , o desempenho foi melhorado. No entanto, foi em presença de TiCl_3 que se obteve o melhor desempenho catalítico deste catalisador.

1.2.3 – Influência do Método de Preparação dos Catalisadores

Os trabalhos realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp utilizam a metodologia da impregnação a seco (impregnação incipiente) para o preparo dos catalisadores. ZONETTI (2003), MOURA (1998 e 2004), RODRIGUES (2008), MAZZIERI et al. (2002) e SPINACÉ e VAZ (2003), entre outros utilizaram esta técnica que tem por vantagem um melhor controle do teor de metal no catalisador.

O método de impregnação a seco consiste em quantificar inicialmente o volume incipiente da massa de suporte a ser utilizada. Esta técnica é geralmente feita com água deionizada, evitando-se a contaminação do suporte. O volume obtido é então utilizado para solubilizar a massa de sal precursor necessária para se obter o teor metálico desejado. A solução de sal precursor é então adicionada ao suporte e, como o volume é exatamente aquele que o suporte adsorve, admite-se que todo o sal precursor seja encerrado na superfície do suporte. O catalisador passa por processos de secagem e desagregação em gral de ágata, tornando-se um pó. Por fim, procede-se aos tratamentos térmicos desejados.

Na literatura, no entanto, há trabalhos que envolvem a preparação por impregnação úmida, que consiste em adicionar uma solução de metal precursor em uma suspensão contendo o suporte, sob agitação e, em alguns casos, aquecimento. Neste tipo de preparação, a característica do suporte para adsorção de cátions ou ânions deve ser levada em consideração. Tem-se como exemplo a alumina que possui caráter anfotérico, ou seja, dependendo do pH do meio, pode adsorver cátions ou ânions. Desta forma, a determinação

do ponto isoelétrico (pI) do suporte é fundamental para que se determine em qual pH a adsorção deve ocorrer. BRUNELLE (1978) informa que um óxido em contato com uma solução cujo pH está abaixo de seu pI tende a se polarizar positivamente e ser circundado por ânions que compensam esta carga. Por outro lado, o mesmo óxido em contato com uma solução cujo pH está acima de seu pI tende a se polarizar negativamente, sendo, assim, circundado por cátions.

A etapa seguinte da impregnação úmida é a redução que pode ou não ocorrer durante a preparação do catalisador. Este tipo de preparação pode levar a dispersões metálicas superiores às aquelas obtidas por impregnação incipiente, pois a suspensão de suporte, mantida no pH adequado, é continuamente agitada, enquanto a solução de sal precursor é lentamente adicionada. Desta forma, uma grande quantidade dos íons desejados é adsorvida pelo suporte, enquanto que os íons não desejados não ocupam sítios do suporte. Este procedimento é descrito por SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), FAN et al. (2008), WANG et al. (2004), BU et al. (2007), LIU et al. (2009), ROTH et al. (2001) e KAWI et al. (2001).

Na metodologia de preparação por impregnação via úmida, há diferenças quanto à redução dos catalisadores. FAN et al. (2008) utilizam NaBH_4 para reduzir o sólido obtido ainda sob agitação e aquecimento, enquanto que SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) e ROTH et al. (2001) utilizaram formaldeído sob as mesmas condições de FAN et al. (2008). WANG et al. (2004) utilizaram NH_3 como agente redutor e BU et al. (2007) realizaram a redução por fluxo de hidrogênio após secagem do catalisador.

BU et al. (2007) apresentam uma análise comparativa entre os desempenhos catalíticos de catalisadores de Ru/SBA-15 preparados por impregnação a seco e por impregnação úmida, um método ao qual os autores se referem como *double solvent method*. O suporte SBA-15 é uma sílica mesoporosa utilizada como peneira molecular. No referido trabalho, os autores utilizaram sílicas com área específica de $400 \text{ m}^2/\text{g}$. A técnica de impregnação a seco utilizada por BU et al. foi realizada conforme descrito acima, com etapa de redução sob fluxo de hidrogênio. O teor metálico escolhido pelos autores foi de 4 % em massa. Já a técnica de impregnação úmida, consistiu na adição de cicloexano puro ao suporte SBA-15. A suspensão foi colocada sob agitação e em seguida foi adicionada

lentamente uma solução aquosa de RuCl_3 . A suspensão foi seca a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e reduzida por fluxo de hidrogênio.

Uma das técnicas de caracterização empregadas por BU et al. foi a Microscopia Eletrônica de Transmissão, na qual foi avaliada a dispersão do Ru na superfície da sílica SBA-15. Os resultados são apresentados na Figura 1.11.

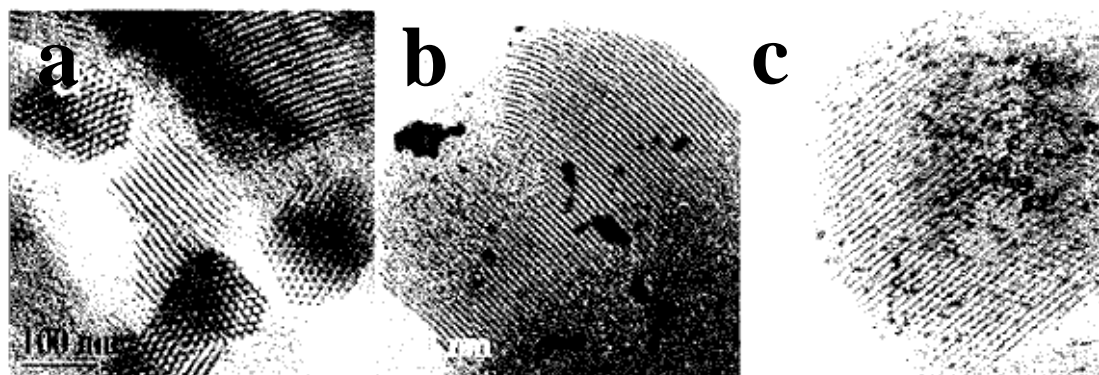


Figura 1.11 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão de (a) SBA-15, (b) Ru/SBA-15-impregnação a seco e (c) Ru/SBA-15-impregnação via úmida (BU et al., 2007)

Nota-se, da análise da Figura 1.11 que, o rutênio apresenta-se concentrado em forma de grânulos nos catalisadores preparados por impregnação a seco (Figura 1.11b). Já o catalisador preparado pela impregnação úmida apresenta uma distribuição de Ru mais uniforme (Figura 1.11c). A aparente vantagem do método de impregnação úmida em aumentar a dispersão metálica de catalisadores suportados é também reportada por LIU et al. (2009). Segundo estes autores, a impregnação incipiente não promove uma boa dispersão do metal em suportes mesoporosos.

A reação de hidrogenação parcial do benzeno foi conduzida por BU et al (2007) em uma autoclave de 500 mL a 423 K, 1.000 rpm de agitação e 4 MPa de pressão de hidrogênio. No reator foram adicionados benzeno, água, o catalisador e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como promotor. Alíquotas do meio reacional foram analisadas via cromatografia gasosa. Os resultados obtidos pelos autores encontram-se na Figura 1.12.

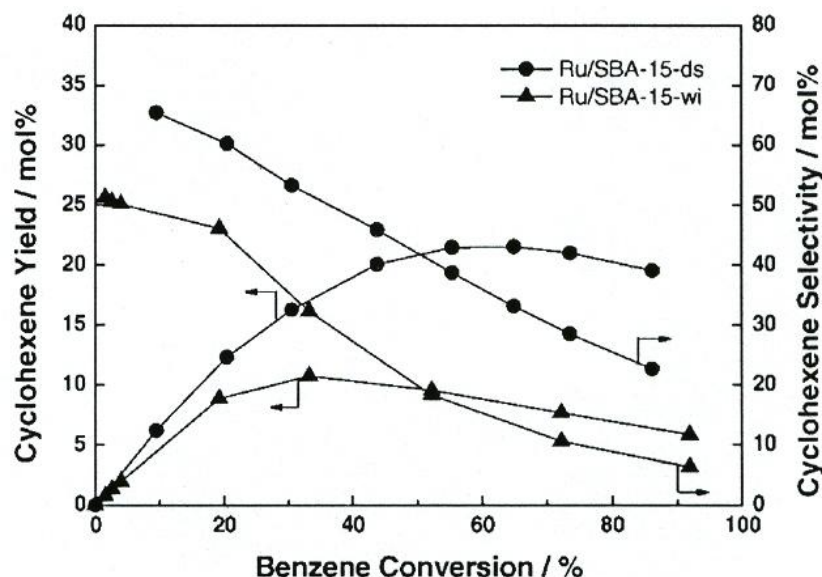


Figura 1.12 – Seletividade e rendimento de cicloexeno em função da conversão de benzeno em catalisadores (●) Ru/SBA-15-impregnação via úmida (“*double solvent*”) e (▲) Ru/SBA-15-impregnação a seco (BU et al., 2007)

É possível concluir, pelos resultados apresentados por BU et al. (2007), que os catalisadores preparados pelo método de impregnação por via úmida obtiveram um rendimento de cicloexeno muito superior àquele obtido com os catalisadores preparados pelo método de impregnação a seco. Tem-se ainda, que o rendimento máximo de cicloexeno para o catalisador preparado por impregnação via úmida é obtido na conversão de benzeno igual a 60 %, enquanto que, para o outro catalisador, o rendimento máximo é obtido a baixas conversões (30 %). Os autores concluem que esta melhora no desempenho catalítico é devida à dispersão de Ru sobre a superfície da SBA-15.

1.2.4 – Influência dos Tratamentos Térmicos

O desempenho dos catalisadores depende notadamente da disposição experimental dos tratamentos térmicos de ativação do precursor catalítico. Após impregnação do agente ativo, na forma de sais metálicos ou de complexos, os catalisadores suportados já possuem uma porosidade proveniente do suporte, mas geralmente não apresentam os sítios ativos. Para isto, é necessário que os sólidos sejam submetidos a tratamentos térmicos (ativação),

que são, fundamentalmente, dois: calcinação e/ou redução. A ativação do catalisador, através da redução dos precursores, é freqüentemente uma etapa anterior à reação e leva o sólido à sua forma ativa.

O procedimento de ativação tem um forte efeito na atividade de catalisadores de Ru preparados a partir de precursores clorados (KOOPMAN et al., 1981). Catalisadores de Ru/SiO₂, obtidos a partir da redução direta, apresentaram um aumento na atividade, para a reação de hidrogenação do benzeno em fase líquida, com o aumento da temperatura de redução (663 K a 963 K). Entretanto, para catalisadores de Ru/SiO₂ preparados a partir de uma calcinação a 673 K, seguida de redução a diferentes temperaturas (573 K a 973 K), a atividade mostrou-se independente da temperatura de redução empregada. Resultados de adsorção e dessorção de H₂, associados a estudos de difração de raios-X, indicam que não só a dispersão do metal, mas também a área da superfície ativa do metal aumentam com a temperatura de redução, para os catalisadores Ru/SiO₂ obtidos a partir da redução direta.

Esse comportamento foi explicado com base numa provável remoção progressiva de impurezas da superfície dos catalisadores, provavelmente o cloro. A influência do cloro sobre o comportamento de redução foi estudada em catalisadores de Ru suportado em Al₂O₃ e SiO₂ (JINXIANG et al., 1988). Neste estudo, os catalisadores foram preparados por impregnação a seco dos suportes, a partir de uma solução aquosa de RuCl₃, sendo posteriormente calcinados a 753 K durante 4 horas. Para estudar o potencial de redutibilidade, os catalisadores preparados foram submetidos a repetidos ciclos de redução-oxidação-redução, com um aumento progressivo da temperatura de oxidação a cada ciclo (473 K a 753 K). Resultados de análise térmica diferencial mostraram que as áreas dos picos, durante a fase de redução, aumentam com a temperatura de oxidação. Segundo os autores, os repetidos ciclos de oxidação e redução podem ter eliminado parte do cloro residual dos catalisadores, tornando-os mais suscetíveis à redução.

As propriedades físico-químicas, bem como a seletividade na hidrogenação parcial do benzeno, foram estudadas para catalisadores de Ru/Al₂O₃ (MAZZIERI et al., 2003). Os sólidos foram preparados com o precursor RuCl₃ e submetidos a diferentes procedimentos de ativação, envolvendo as etapas seguintes: calcinação a 773 K, redução a 673 K e lavagem com solução aquosa de 10 % de NH₄OH. Resultados de TPR, XPS, FTIR (Espectrometria de Infravermelho) e quimissorção de H₂ revelaram que não houve

diferença significativa no teor de cloro residual quando os catalisadores calcinados foram submetidos ou não à etapa de redução. Porém, quando os catalisadores calcinados foram lavados com a solução de NH_4OH , sendo posteriormente reduzidos, houve uma redução significativa no teor de cloro com relação aos catalisadores submetidos à calcinação seguida de redução. Testes reacionais mostraram que um alto teor de cloro no catalisador propicia uma maior seletividade de cicloexeno e uma baixa atividade catalítica.

ZONETTI (2003) estudou a influência das condições de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho de catalisadores de rutênio suportados em óxido de cério para a hidrogenação parcial do benzeno. Os catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar à temperatura de 473 K ou 673 K e/ou reduzidos a 523 K, 773 K e 1023 K sob atmosfera de H_2 . Os resultados da análise química realizada através de EDX (Tabela 1.2) revelam que a fração mássica de cloro no catalisador diminui significativamente quando os sólidos são submetidos a tratamentos de ativação.

Tabela 1.2 – Composição química de catalisadores Ru/CeO₂ submetidos a diferentes tratamentos de ativação (ZONETTI, 2003)

Sólido	Frações mássicas (%)			
	O	Ce	Cl	Ru
NCNR	13	81	2,6	3,5
NCR500 °C	16	78	1,0	5,5
C400 °C R500 °C	19	74	0,7	6,0

NCNR – não calcinado e não reduzido

A reação de hidrogenação do benzeno em fase líquida foi conduzida à temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 5 MPa, com 200 mg de massa de catalisador e taxa de agitação de 1.500 rpm. A autora concluiu que a etapa de calcinação, seguida ou não de redução é fortemente prejudicial ao desempenho catalítico do sistema Ru/CeO₂ (Figura 1.13 - catalisador C400R500, calcinado a 400 °C e reduzido a 500 °C).

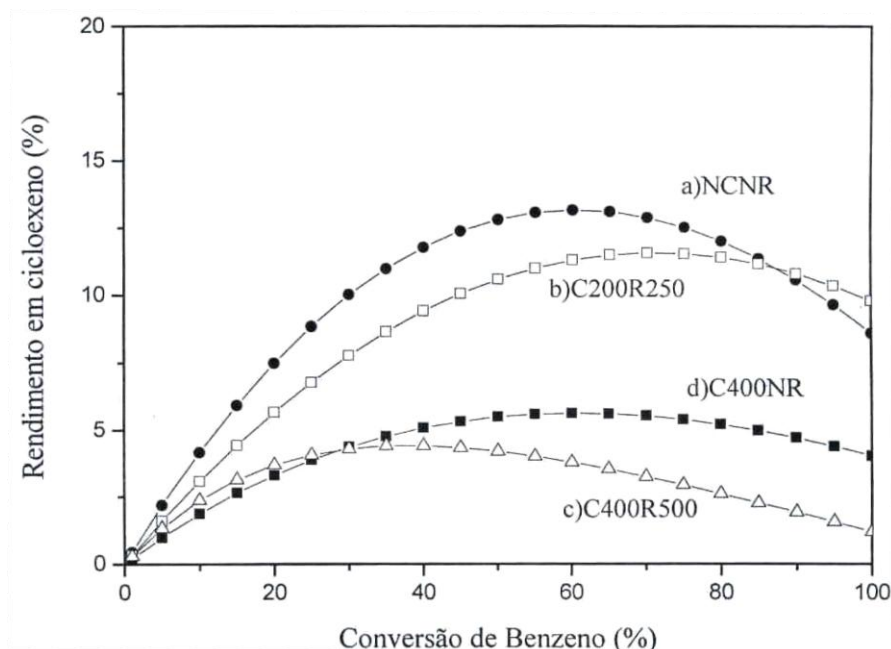


Figura 1.13 – Influência da calcinação sobre o desempenho do catalisador de Ru/CeO₂ na reação de hidrogenação parcial do benzeno (ZONETTI, 2003)

1.3 – Natureza do Meio Reacional em Fase Líquida

O meio reacional na hidrogenação parcial do benzeno é composto por uma fase gasosa (hidrogênio), uma fase sólida (catalisador), e uma fase líquida contendo substâncias orgânicas (benzeno, solventes e produtos) e água, sendo, portanto considerado trifásico. Apresenta-se a seguir uma breve revisão sobre a influência dos principais componentes do meio reacional.

1.3.1 – A presença de água

De acordo com JOHNSON e NOWACK (1975), a presença de água no meio reacional é imprescindível para a obtenção de elevados rendimentos de cicloexeno. Esta informação é complementada por STRUIJK et al. (1992) que relata o aumento da complexidade do sistema em virtude da formação de duas fases líquidas e a influência da água na transferência de massa, uma vez que o benzeno e o hidrogênio têm que atravessar a camada de água que envolve as partículas do catalisador, para que haja reação na superfície

deste. A Figura 1.14 representa o mecanismo atualmente aceito para explicar o papel da água no meio reacional.

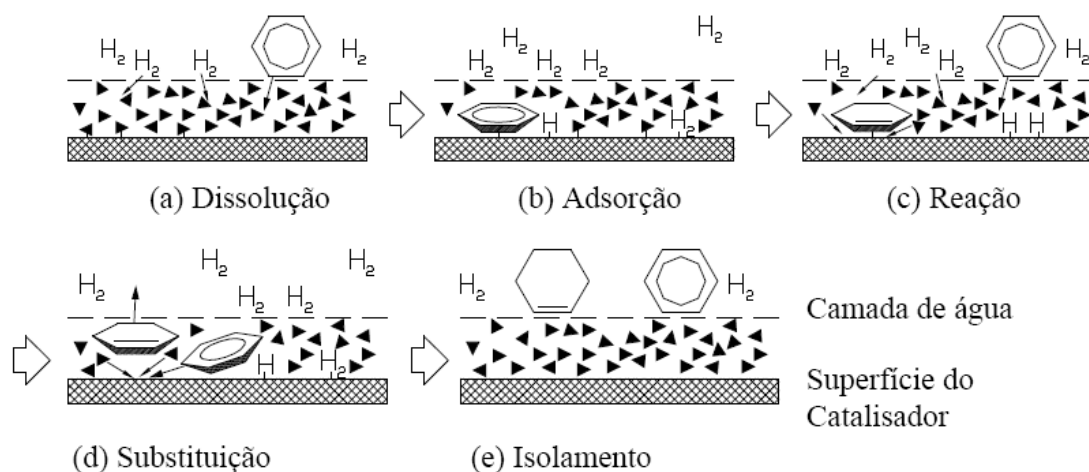


Figura 1.14 – Esquema para a formação de cicloexeno na presença de água (MIZUKAMI et al., 1993)

Alguns mecanismos físicos e químicos têm sido propostos para explicar o forte aumento na seletividade de cicloexeno com a presença de água no meio reacional. Dentre os fatores físicos, está a menor solubilidade do cicloexeno em água frente à do benzeno ($1,6 \cdot 10^{-3}$ e $9,4 \cdot 10^{-3}$ g/cm³, respectivamente [HU e CHEN, 1997]), o que leva a uma diminuição da quantidade de cicloexeno nas proximidades da superfície do catalisador, com consequências diretas nas taxas de produção e consumo do intermediário. Desta forma, o papel principal da água é o de repelir o cicloexeno formado da superfície do catalisador, evitando, assim, a sua hidrogenação indesejada a cicloexano [STRUJIK et al. (1992 a e b); MIZUKAMI et al. (1993)]. Do ponto de vista químico, ZHANABAEV e ZANOZINA (1991) afirmaram que o papel da água no meio reacional envolve a estabilização de duas espécies de rutênio, Ru^0 e $Ru^{\delta+}$ através da interação oxidativa entre a água e o rutênio metálico em meio redutor.

Um exemplo da influência direta da água na hidrogenação parcial do benzeno é evidenciado pela pesquisa de MOURA (1998). Nela, os catalisadores de rutênio suportados em Al_2O_3 e TiO_2 foram submetidos a ensaios reacionais com e sem adição de água ao meio reacional. Como se pode observar através da Figura 1.15, a presença de água aumenta significativamente o rendimento de cicloexeno para ambos catalisadores. O autor sugere

que tal alteração está associada à existência de um regime de transferência de massa do cicloexeno formado, que inibe o retorno desse produto para a superfície do catalisador, de caráter hidrofílico, acumulando-se na fase orgânica.

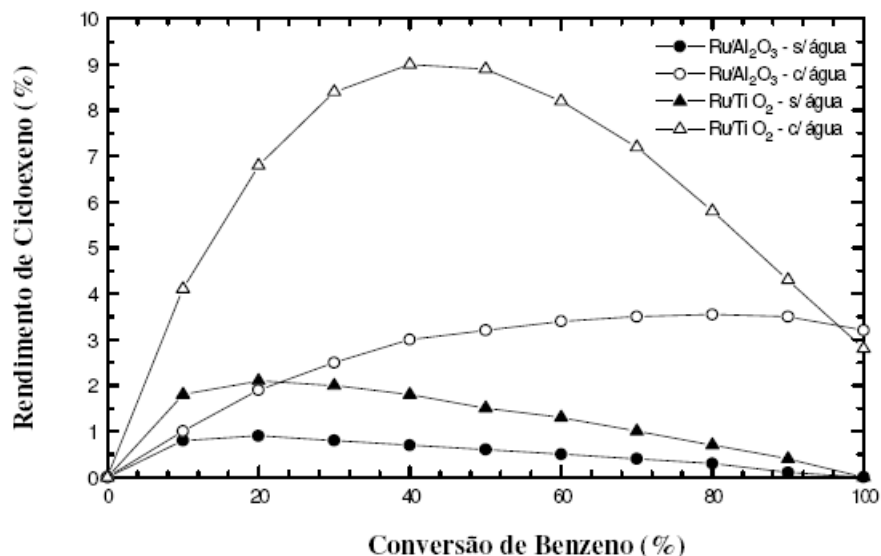


Figura 1.15 – Influência da presença de água no meio reacional sobre o rendimento de cicloexeno na hidrogenação parcial do benzeno (MOURA, 1998)

Uma consequência direta do papel da água é que, para obter elevada seletividade de cicloexeno, as partículas do catalisador precisam estar envolvidas por uma camada de água, não somente para promover a dessorção do cicloexeno, como também para evitar a sua adsorção. Para tanto, é importante o caráter hidrofílico do catalisador, por si só, ou forçado pela adição de promotores ao meio reacional.

1.3.2 – Presença de aditivos no meio reacional

Apesar da presença da água ser necessária para a obtenção de elevados rendimentos de cicloexeno, a adição de sais e outros modificadores da reação é uma condição extremamente importante, a fim de aumentar a seletividade e rendimento deste intermediário. Desta forma, a presença de aditivos no meio reacional, tais como sais metálicos [STRUIJK et al. (1992b), NAGAHARA et al. (1997), LIU et al. (1999), ROCHIN e TONIOLO (2001), WANG et al. (2004)], NaOH [ODEBRAND e LUNDIN (1980), ROCHIN e TONIOLO (2001)] ou compostos contendo hidroxila [HARTOG

(1968), NAGAHARA e KOHISHI (1986), ROCHIN e TONIOLO (2001), SPINACÉ e VAZ (2003)] e sais lantanídeos (MOURA, 2004), podem ter um papel importante na reação.

A adição de sais de metal ao meio reacional da hidrogenação do benzeno, geralmente leva a um aumento na seletividade com uma diminuição da taxa de reação [STRUIJK et al. (1992b) e ZHANABAEV e ZANOZINA (1991)]. A queda na taxa de reação pode estar relacionada com a adsorção específica de cátions dos sais e à sua capacidade de remover o hidrogênio quimissorvido da superfície do catalisador. O ânion do sal, no entanto, tem um efeito muito mais pronunciado na seletividade do catalisador do que o próprio cátion. Por exemplo, a adição dos sais KCl, KBr e KI, leva a rendimentos de cicloexeno de 20, 14 e 3,0 %, respectivamente, enquanto que com a adição de íons Li^+ , Na^+ , K^+ e Cs^+ (com ânion Cl^-), o rendimento máximo permanece constante em torno de 20 %. Isto ocorre, provavelmente, devido à estabilidade que os cátions alcalinos alcançam quando hidratados, compensando sua carga positiva com o par de elétrons disponíveis do oxigênio da molécula de água (ZHANABAEV e ZANOZINA, 1991).

Para esclarecer as funções dos sais na hidrogenação do benzeno em presença de água, STRUIJK et al. (1992b) estudaram um grande número de compostos de diferentes graus de adsorção em rutênio. Alguns sais de metais, como o sulfato de cobre (II), o cloreto de estanho (II) e o nitrato de chumbo (II), funcionam como fortes venenos do catalisador. Esses íons metálicos possuem potenciais de redução fracamente negativos, ou mesmo positivo no caso do cobre, sofrendo redução no meio reacional e se depositando sobre a superfície do catalisador, o que conduz a um completo bloqueio dos sítios ativos do rutênio.

Por outro lado, a adição de grandes quantidades de sais ao meio reacional também causa bloqueio dos sítios ativos do rutênio, dependendo do grau de adsorção do íon metálico pelo rutênio. Por exemplo, a adsorção do cádmio pelo rutênio é tão forte que, mesmo em concentrações muito baixas, praticamente todo o metal é adsorvido na superfície do catalisador. O Fe, por sua vez, pode ser aplicado numa faixa de concentração mais ampla, uma vez que sua adsorção no rutênio é fraca. STRUIJK et al. (1992) citam os sais de zinco, ferro, cobalto e níquel como sendo os mais adequados.

Sais de zinco, tais como ZnSO_4 , fazem com que as partículas dos catalisadores passem de hidrofóbicas para hidrofílicas, aumentando a seletividade em cicloexeno. Com a

camada da água estagnada existente, há um aumento na retardação difusional, resultando em rendimentos de até 60 % [ICHIHASHI e YOSHIOKA (1985-1987), MATSUNAGA et al. (1987), NAGAHARA et al. (1997), WANG et al. (2004)].

Recentemente, MOURA (2004) realizou estudos utilizando o TiCl_3 como aditivo no meio reacional de hidrogenação do benzeno. As reações foram realizadas à temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 5 MPa, taxa de agitação de 1.500 rpm, tendo-se 25 mL de benzeno, 30 mL de água e 200 mg de massa de catalisador. Os resultados revelam um aumento marcante do rendimento de cicloexeno com a adição de TiCl_3 ao meio reacional. O autor sugere que esses resultados são devidos à influência da adição de TiCl_3 sobre a taxa de adsorção do cicloexeno, que seria diminuída com relação à taxa de dessorção do produto desejado. Além do TiCl_3 , o autor também estudou o efeito dos compostos SmCl_3 , EuCl_3 e YbCl_3 , enquanto presentes no meio reacional como aditivos. Os resultados mostraram que o aditivo TiCl_3 leva a rendimentos de cicloexeno significativamente maiores que com os aditivos lantanídeos.

NAVARRO (2004), empregando as mesmas condições reacionais que MOURA (2004) estudou a influência da adição de diferentes quantidades de uma solução 19 % de TiCl_3 no meio reacional da hidrogenação do benzeno. Na Figura 1.16, observa-se claramente que o catalisador $\text{Ru}1\%\text{Ti}/\text{CeO}_2$ levou aos maiores rendimentos máximos de cicloexeno para qualquer que seja o volume do aditivo TiCl_3 no meio reacional. Para todos os catalisadores estudados, os resultados evidenciam a existência de uma quantidade ótima do aditivo Ti no meio reacional, correspondente a um volume de 0,3 mL da solução de TiCl_3 empregada.

O aumento do rendimento máximo de cicloexeno, observado para a adição de até 0,3 mL de solução de TiCl_3 ao meio reacional, foi explicado considerando a possibilidade de transferência de Ti desde o meio reacional para a superfície do catalisador, promovendo a interação Ru-Ti e/ou aumentando a hidrofilicidade do catalisador, ou ainda aumentando o teor de cloro no mesmo.

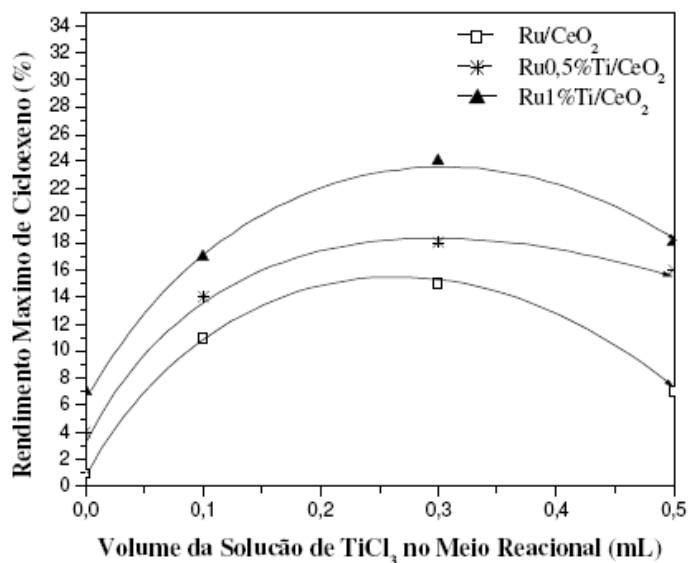


Figura 1.16 – Influência da adição de TiCl_3 ao meio reacional sobre o rendimento máximo de cicloexeno (NAVARRO, 2004)

Por outro lado, a diminuição do rendimento máximo de cicloexeno, observada para a adição de volumes de solução de TiCl_3 superiores a 0,3 mL, foi interpretada com base num possível recobrimento dos sítios ativos pelo Ti e/ou pelos íons cloreto, oriundos do meio reacional, onde essas espécies se encontrariam em grande excesso.

Pelo exposto, a função primária do sal adicionado ao meio reacional parece ser a de aumentar a hidrofiliabilidade do catalisador, o que está diretamente relacionado com o aumento da camada de água que envolve a superfície do mesmo. Existem, ainda, algumas indicações de que a função secundária da adição de sais ao meio reacional seria a de moderar a atividade intrínseca do catalisador de rutênio, talvez pelo recobrimento dos sítios mais ativos.

SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) corroboram a informação de que a adição de sais, principalmente o ZnSO_4 , aumentam a seletividade e o rendimento de cicloexeno. No entanto, os autores argumentam, em termos de processos industriais, que seria extremamente difícil trabalhar com o precipitado que estes sais produziram no meio reacional. Como exemplo, tem-se que o ZnSO_4 forma Zn(OH)_2 nas condições reacionais, um sólido branco e insolúvel no meio. Segundo os autores, a presença deste precipitado prejudicaria muito a operação de colunas de destilação, uma vez que poderia formar incrustações em pratos e no refeedor. Desta forma, SURYAWANSHI e MAHAJANI

(1997) sugerem a aplicação de um solvente orgânico no meio reacional para atuar na estabilização da camada de água nas partículas de catalisador e aumentar a seletividade e o rendimento de cicloexeno sem o inconveniente prejuízo da formação de fases sólidas no meio reacional.

Esta proposta dos autores é analisada, entre outras, no item seguinte que trata da adição de solventes orgânicos ao meio reacional.

1.3.3 – Presença de solventes no meio reacional

Diversos trabalhos descrevem sistemas reacionais sem a presença de solventes orgânicos, mas alguns estudos utilizam solventes, principalmente alcoóis e hidrocarbonetos, os quais, quando incorporados ao meio reacional, podem melhorar a seletividade de cicloexeno.

De acordo com AUGUSTINE (1996), a utilização de solventes em um meio reacional, quando possível, pode ser uma forma de controlar o tipo de substrato a reagir e a sua quantidade em solução. Além disso, os solventes podem desempenhar um papel importante na competição pelos sítios ativos da superfície catalítica, na modificação da intensidade das forças de adsorção e também na seleção de agrupamento químico a ser atacado.

MERTZWEILLER et al. (1993) estudaram a influência de três solventes distintos (isopropanol, octanol e metilcicloexano) no meio reacional de hidrogenação parcial do benzeno. Os autores concluíram que o efeito do solvente sobre a seletividade e a taxa da reação depende da natureza do suporte utilizado no catalisador de Ru. O solvente metilcicloexano se mostrou superior aos alcoóis isopropanol e octanol, para catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/carvão.

SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) estudaram a substituição do conhecido aditivo ZnSO₄ por um solvente orgânico. A razão desta substituição seria uma melhor operação da área de separações em uma indústria de hidrogenação parcial de benzeno. Os autores elegeram a monoetanolamina (MEA) como substituta do sal ZnSO₄ por possuir alto ponto de ebulição em relação aos outros componentes do meio reacional e por ser miscível com a água. Os testes catalíticos ocorreram sob temperatura de 433 K, pressão total de

2,44 MPa e taxa de agitação igual a 1.600 rpm. Os catalisadores utilizados pelos autores foram duas amostras de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparadas por impregnação a seco com redução por hidrogênio e por via úmida com redução por formaldeído, contendo 5 % e 4 % em massa de rutênio, respectivamente. Os autores testaram diversas concentrações de MEA e chegaram à conclusão de que a concentração ótima, vista em termos de conversão, seletividade e rendimento de cicloexeno, era de 500 ppm. Utilizando esta concentração, em meio reacional contendo 0,10 g de catalisador e 25 cm^3 de benzeno e água, os autores obtiveram os resultados apresentados na Figura 1.17, em comparação com utilização de 0,30 g de ZnSO_4 em mesmas condições operacionais.

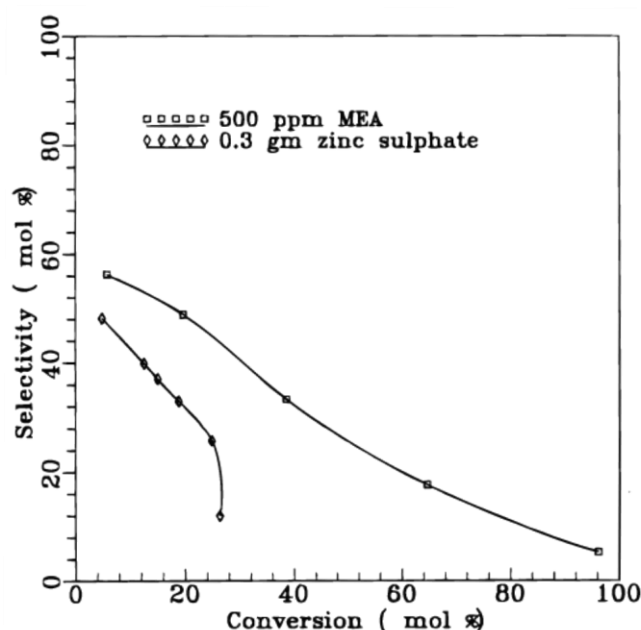


Figura 1.17 – Comparação entre os efeitos da adição de ZnSO_4 e MEA em catalisadores de 5 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação a seco e reduzidos por hidrogênio (SURYAWANSHI e MAHAJANI, 1996)

SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), interpretando os resultados mostrados na Figura 1.17 decidiram utilizar somente MEA para o teste catalítico com o catalisador 4 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnação úmida e reduzido por formaldeído. Os autores relatam que a máxima seletividade foi de 33,8 % com uma conversão de benzeno de 25,2 %. De acordo com os autores, a adição de MEA no meio reacional promove um aumento no rendimento de cicloexeno ainda maior que aquele observado quando no sistema se encontrava apenas ZnSO_4 , sendo, portanto, recomendada a utilização de MEA

ao invés do sal de zinco para evitar deterioração de equipamentos de separação dos produtos do reator na instalação industrial de produção de cicloexeno via hidrogenação do benzeno.

FAN et al. (2008) estudaram o efeito de aditivos orgânicos no meio reacional. Utilizando catalisadores bimetálicos RuCoB/ γ -Al₂O₃ (7,6 % Ru e 2,4 % Co) com área superficial de 150 m²/g, preparados pelo método de impregnação por via úmida e reduzidos por NaBH₄, os autores conduziram testes catalíticos de hidrogenação parcial do benzeno em uma autoclave de 60 mL. Foram adicionadas quantidades selecionadas de água, catalisador, aditivo orgânico e ZnSO₄.7H₂O e benzeno, que foi adicionado após o sistema ter atingido a temperatura desejada.

As condições de reação para as quais foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 1.3 foram as seguintes: 3,0 mL de benzeno; 4,0 mL de água; 0,70 mmol de ZnSO₄; 0,20 mmol de solvente; 5 MPa de pressão de hidrogênio; 473 K e taxa de agitação igual a 1.500 rpm.

Tabela 1.3 – Efeito dos solventes na hidrogenação parcial do benzeno
(FAN et al., 2008)

Solvente	Conversão de benzeno (%)	Seletividade de cicloexeno (%)	Rendimento de cicloexeno (%)
Etanolamina	45,9	66,9	30,7
Dietanolamina	46,8	68,8	32,2
Glicina	49,4	37,5	18,5
β -Alanina	19,1	63,9	12,2
Difenilamina	59,2	45,2	26,7
Trietilamina	52,8	44,4	23,4
Etilenodiamina	72,6	48,0	34,8
Dietilamina	44,2	62,3	27,5
1,3 Propanodiol	66,3	45,4	30,1
Etilenoglicol	60,9	43,1	26,3
Glicerol	51,5	47,2	24,3
Polietilenoglicol-6000	79,3	43,4	34,4

FAN et al. (2008) conferem os resultados expressivos de rendimento de cicloexeno ao aumento da hidrofilicidade do meio reacional com a adição do aditivo e do solvente. Os autores argumentam que solventes dos grupos amina e álcool estabilizam a camada de água na superfície do catalisador e que a coordenação entre as aminas e os alcoóis com os centros ativos de Ru tendem a deixar o metal rico em elétrons, enfraquecendo suas ligações com o cicloexeno o que promoveria sua dessorção do catalisador.

SPINACÉ e VAZ (2003) estudaram a composição de um sistema de água e solvente orgânico de modo que a formação de cicloexeno fosse favorecida. Utilizando um catalisador de Ru/SiO₂ com teor mássico de 2 % de rutênio, os solventes metanol, etanol, triacetato de glicerina, glicerol e etilenoglicol foram misturados com água na proporção de 5 a 50 % em volume. Esta mistura aquosa-orgânica foi testada em um reator Parr com temperatura de 423 K e pressão de 5 MPa. Os resultados obtidos por SPINACÉ e VAZ (2003) são mostrados na Figura 1.18.

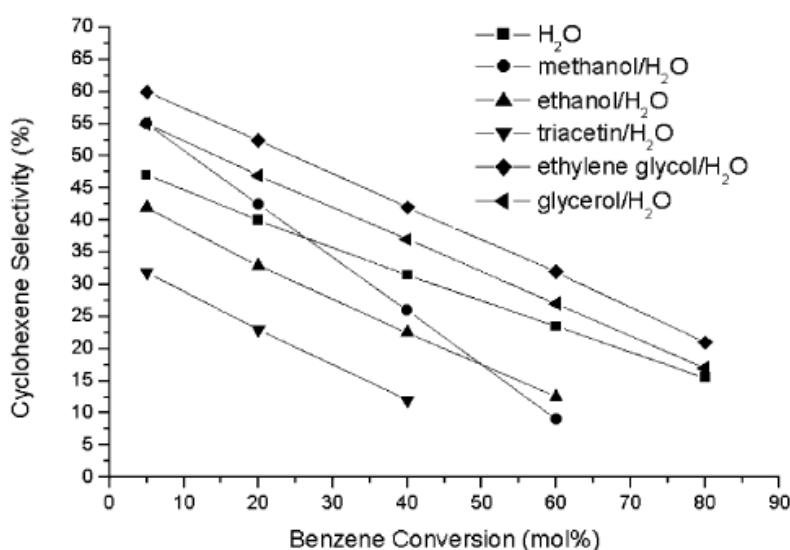


Figura 1.18 – Efeito da adição de misturas aquosas-orgânicas no meio reacional (SPINACÉ e VAZ, 2003)

A melhor seletividade de cicloexeno foi obtida para o sistema água-etilenoglicol, seguida pela mistura de água com glicerol. SPINACÉ e VAZ (2003) argumentam que os resultados podem ser explicados pela ausência de grupos hidrofóbicos no etilenoglicol e pela interação de grupos hidroxila dos solventes com moléculas de água ao redor das partículas de catalisador. Os autores comparam o desempenho do etilenoglicol e do glicerol

à adição de sulfato de zinco ao meio reacional como promotor. Tanto a adição do sal de zinco quanto de solventes orgânicos no meio reacional provavelmente aumenta a hidrofiliabilidade ao redor das partículas de rutênio, propiciando um aumento da seletividade e do rendimento de cicloexeno.

SPINACÉ e VAZ (2003) argumentam ainda que, na presença da mistura água-metanol, a seletividade elevada para baixas conversões de benzeno pode ser explicada pela presença de complexos de hidratação. No entanto, o cicloexeno formado é provavelmente mais solúvel no sistema água-metanol do que na água sendo hidrogenado a cicloexano, o que causa a queda acentuada vista na Figura 1.18. Quanto aos sistemas água-etanol e água-triacetato de glicerina, os autores sugerem que a queda na seletividade está relacionada às interações hidrofóbicas destas moléculas.

1.4 – Influência das condições da reação

Conforme apresentado no item 1.1, a reação de hidrogenação parcial do benzeno é favorável termodinamicamente, no entanto é necessário o uso de um catalisador de modo a reduzir a energia de ativação da reação bem como para aumentar a seletividade de cicloexeno, produto de interesse nesta reação. As condições da reação, como a temperatura, a pressão e a agitação podem influenciar de forma significativa a conversão de benzeno e o rendimento de cicloexeno, conforme será detalhado a seguir.

1.4.1 – Pressão de Hidrogênio

Segundo ODENBRAND et al. (1981), a pressão de hidrogênio afeta diretamente tanto a taxa de reação, quanto o rendimento máximo de cicloexeno na hidrogenação catalítica do benzeno. Os estudos foram conduzidos à temperatura de 317 K com uma massa de 0,25 g de RuCl_3 hidratado e na presença de água no meio reacional, sem adição de sais promotores. Na Figura 1.19 é ilustrada a influência da pressão de hidrogênio sobre o comportamento do sistema reacional, onde são observados pontos máximos para a taxa de reação e o rendimento de cicloexeno. Segundo os autores, o efeito sobre o rendimento

máximo pode ser explicado com base no esquema reacional representado na Figura 1.1, onde uma molécula de benzeno pode reagir diretamente a cicloexano, sem que ocorram as etapas de dessorção e adsorção do cicloexeno, formado na superfície do catalisador. Considerando-se que as taxas para cada etapa i , do esquema reacional da Figura 1.1, sejam dadas por diferentes funções (r_i) da pressão de hidrogênio, P_{H_2} , podemos representar as expressões das taxas pelas Equações 1.1 a 1.2, onde k_i são constantes que independem da pressão.

$$r_1 = k_1 P_{H_2}^2 \quad (1.1)$$

$$r_2 = k_2 P_{H_2} \quad (1.2)$$

$$r_3 = k_3 P_{H_2}^3 \quad (1.3)$$

Analisando as equações 1.1, 1.2 e 1.3, é possível obter curvas tais como as representadas na Figura 1.19.

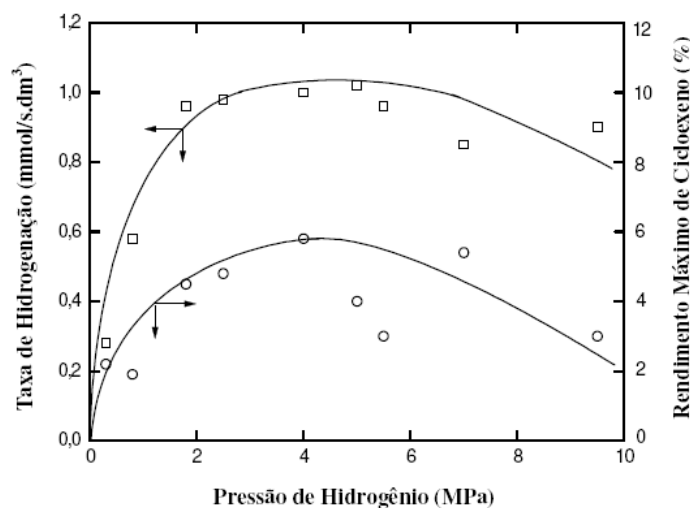


Figura 1.19 – Influência da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e rendimento de cicloexeno (ODEBRAND e LUNDIN, 1981)

De acordo com o modelo apresentado por ODEBRAND et al. (1981), a constante da etapa 3 (k_3), teria menor influência que as constantes das etapas 1 e 2, respectivamente, k_1 e k_2 , de tal forma que a etapa 3 só ocorreria de maneira expressiva para pressões superiores a 3 MPa, levando a uma diminuição na taxa de reação e do rendimento. A diminuição da taxa de reação ocorre, neste caso, porque a adsorção de hidrogênio passa a prevalecer em sítios de reação, provocando uma restrição na concentração de benzeno na

superfície ativa do catalisador. Já a queda no rendimento ocorre em função da hidrogenação direta do benzeno a cicloexano, de acordo com o esquema reacional da Figura 1.1.

1.4.2 – Temperatura da reação

MERTZWEILLER et al. (1993) estudaram a influência da temperatura para a reação, sendo esta conduzida sob pressão de hidrogênio de 5 MPa, taxa de agitação de 1.500 rpm, empregando-se um catalisador de Ru/Al₂O₃. Observa-se na Figura 1.20, que o rendimento de cicloexeno aumenta de 2 % para aproximadamente 6 %, com o aumento da temperatura de 373 K para 453 K, evidenciando a influência direta da temperatura sobre o rendimento de cicloexeno para a reação de hidrogenação parcial do benzeno.

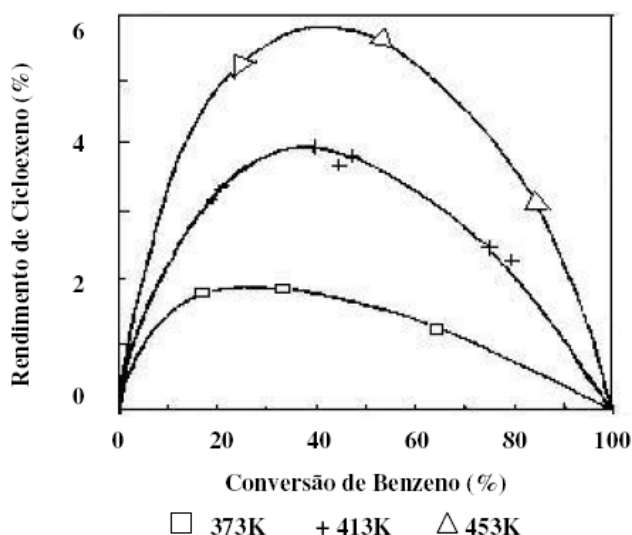


Figura 1.20 – Influência da temperatura de reação sobre o rendimento de cicloexeno (MERTZWEILLER et al., 1993)

1.4.3 – Taxa de agitação

A velocidade de agitação influencia o rendimento de cicloexeno e a velocidade da reação, uma vez que interfere nas etapas de transferência de massa que podem estar envolvidas no sistema reacional. A função primária da agitação é a de aumentar as áreas

interfaciais gás-líquido e líquido-líquido, aumentando dessa forma a taxa de transferência da massa do hidrogênio e do benzeno para a superfície do catalisador.

MERTZWEILLER et al. (1993) sugerem que para uma taxa de agitação de 1.500 rpm evita-se a limitação à transferência de massa dos reagentes, observada quando a taxa foi inferior a 1.000 rpm, bem como a degradação do catalisador por atrito, que ocorre acima de 2.000 rpm.

1.5 – Separação dos produtos da reação

A separação dos produtos da reação de hidrogenação parcial do benzeno está entre os processos mais difíceis da indústria química. Esta separação é especialmente desafiadora, pois envolve substâncias cujos pontos de ebulição são muito próximos entre si em todas as faixas de composição da mistura reacional (VILLALUENGA e TABEMOHAMMADI, 2000). Por esta razão, a volatilidade relativa entre os componentes da corrente efluente do reator é muito próxima da unidade, resultando na impossibilidade de separação via destilação convencional. A volatilidade relativa é a medida da diferença de volatilidade entre dois componentes e, portanto, entre seus pontos de ebulição. Ela indica o grau de dificuldade para a realização de uma determinada separação. Quanto mais próxima da unidade, menos praticável é a separação dos componentes, uma vez que mais estágios de equilíbrio serão necessários para atingir a separação desejada. Quando a volatilidade relativa possui valor unitário, a separação é impossível, pois seriam requeridos infinitos estágios de equilíbrio para realizar a separação.

De acordo com BERG (1995), o benzeno entra em ebulição a 80,1 °C, enquanto que o cicloexano necessita da temperatura de 80,8 °C para entrar em ebulição. O cicloexeno, produto desejado nesta reação, tem como temperatura de ebulição 83,2 °C. Desta forma, a volatilidade relativa do benzeno em relação ao cicloexano é de apenas 1,02 enquanto que a volatilidade relativa do benzeno em relação ao cicloexeno é 1,1.

Fica evidente que o único modo de atingir a separação destes componentes é modificar suas volatilidades relativas. Este procedimento é realizado adicionando-se um solvente à mistura. BERG (1995) apresenta a quantidade de estágios teóricos (eficiência de

100 %) e reais (eficiência de 75 %) que seriam necessários para atingir a separação da mistura benzeno-cicloexano-cicloexeno com 99 % de pureza através da variação das volatilidades relativas. Estes valores são apresentados na Tabela 1.4.

Tabela 1.4 - Número de estágios necessários para a separação da mistura benzeno-cicloexano-cicloexeno (BERG, 1995)

Volatilidade relativa	Número de estágios teóricos em refluxo total	Número de estágios reais (75 % de eficiência)
1,02	470	630
1,1	96	128
1,2	50	67
1,5	23	31
2,0	14	19
2,4	11	15
2,6	10	14

A depender do comportamento do solvente no sistema, a destilação pode ser extrativa ou azeotrópica.

1.4.1 – Destilação Azeotrópica

Na destilação azeotrópica, o solvente adicionado à mistura forma um azeótropo com um ou mais componentes do sistema. A presença de azeótropos nos estágios de uma coluna de retificação altera a volatilidade relativa de modo que em cada estágio a separação é maior, tornando a separação viável. O solvente é adicionado juntamente com a alimentação da coluna, sendo recuperado juntamente com o componente mais volátil do sistema no topo da coluna. Esta mistura azeotrópica é então separada por resfriamento seguido por separação de fases ou extração com outros solventes (BERG, 1995). O solvente utilizado para a formação do azeótropo pode ser recuperado em sua totalidade e reutilizado na destilação azeotrópica novamente (NELSON, 1957). Segundo VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI (2000), a destilação azeotrópica é economicamente recomendada quando a

quantidade de aromáticos na corrente excede 90 %, ou seja, apenas uma pequena quantidade de não-aromáticos está presente. Para o caso de separação de uma mistura benzeno-cicloexano, os autores afirmam que a destilação azeotrópica é aconselhada apenas quando a concentração de benzeno na corrente é superior a 90 %, sendo utilizada acetona como solvente. A acetona forma um azeótropo com o cicloexano e é recuperada em uma coluna de destilação extrativa através da adição de água ao sistema. Como a solubilidade do cicloexano em água é baixa, este componente é separado com alta pureza, enquanto a corrente contendo água e acetona é enviada para uma coluna de destilação convencional para recuperação da acetona que é, então, enviada para o início do processo. Ainda segundo BERG (1995), os principais solventes para a destilação azeotrópica do sistema benzeno-cicloexano-cicloexeno são alcoóis (etanol, isopropanol), ésteres (acetato de etila, acetato de metila) e acetona.

1.4.2 – Destilação Extrativa

Na destilação extrativa, assim como na azeotrópica, é adicionado um agente de separação à mistura original, proporcionando a alteração da volatilidade relativa dos componentes do sistema. Em uma coluna de destilação extrativa, o solvente, que deve ter ponto de ebulição superior àqueles dos componentes originais da mistura, é adicionado no topo da coluna extratora. Neste tipo de destilação, ao contrário da destilação azeotrópica, o agente de separação é adicionado com o objetivo de reduzir a volatilidade de um dos componentes do sistema. O componente que se torna mais volátil é destilado praticamente puro no topo da coluna e, na corrente de fundo, os outros componentes e o agente de separação. Para a recuperação do solvente, utiliza-se uma coluna de destilação convencional (VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI, 2000).

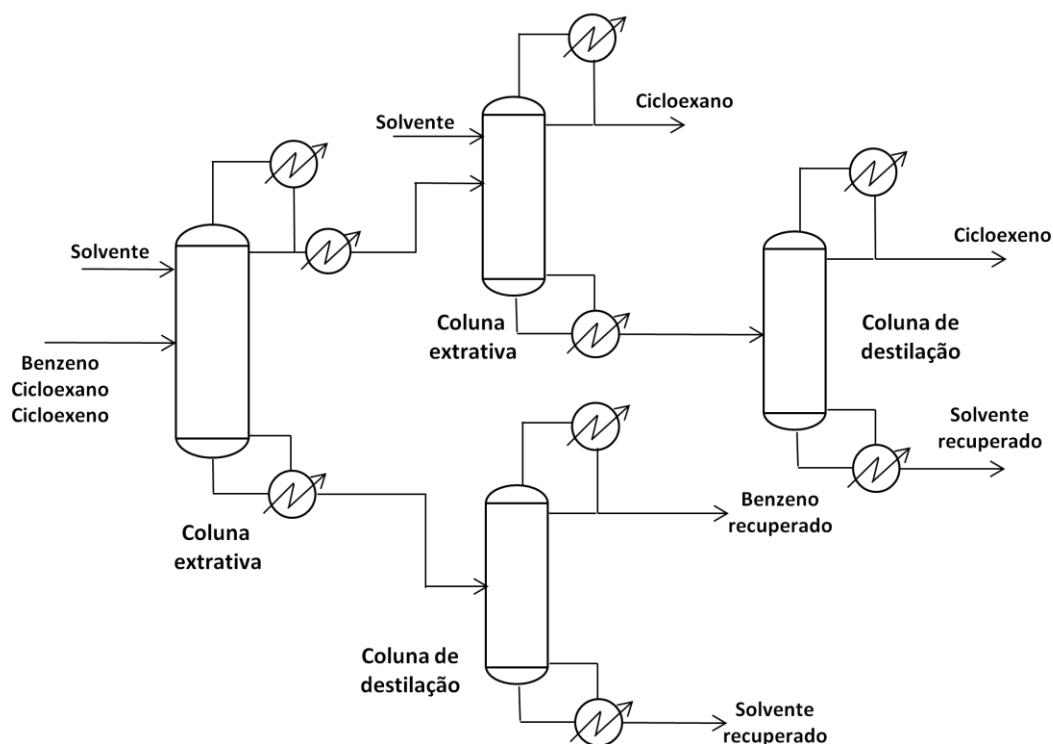
EISENLOHR e MÜLLER (1968) apresentam um conjunto de propriedades físico-químicas ideais para a seleção de solventes para destilação extrativa em geral. De acordo com estes autores, os solventes devem ser aplicáveis a uma larga faixa de aromáticos, ou seja, formar sistemas de duas fases mesmo a altas concentrações de aromáticos; possuir baixa solubilidade na mistura de hidrocarbonetos que se deseja separar; apresentar baixa

viscosidade, alta densidade e ponto de ebulição acima do ponto de ebulição da mistura a ser separada e, por fim, ser estável térmica e quimicamente em seu ponto de ebulição.

De acordo com VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI (2000), a destilação extrativa é largamente utilizada pela indústria química para a separação de misturas de baixa volatilidade relativa, como o sistema benzeno-cicloexano. Como exemplo de agente de separação, os autores apresentam o furfural, altamente seletivo para o benzeno. Cicloexano com alta pureza é obtido no topo da coluna de destilação extrativa e a mistura benzeno-furfural é alimentada em uma segunda coluna onde o benzeno é recuperado e o furfural retorna à coluna extrativa. Os autores relatam que um problema relacionado a este processo é o alto consumo de energia para a obtenção de cicloexano com alta pureza.

KANDA et al. (1996) apresenta um processo para a destilação extrativa da mistura benzeno-cicloexano-cicloexeno com solvente polarizado. Os autores discorrem sobre a utilização de diversos solventes como agentes de separação e enfatizam que o uso de agentes muito caros pode tornar a destilação extrativa inviável economicamente. Além disso, a seleção do agente de separação deve levar em consideração sua estabilidade térmica e em presença dos componentes do sistema. É altamente indesejável que o agente se decomponha, o que pode acarretar corrosão ou depósito particulado nos equipamentos de destilação. Desta forma, KANDA et al. (1996) sugerem o uso de compostos nitrogenados como agentes de separação da mistura benzeno-cicloexano-cicloexeno. Estes compostos são, preferencialmente, a 1,3-dimetil-2-imidazolidinona ou a n-metil-2-pirrolidona. Segundo os autores, a n-metil-2-pirrolidona deve ser utilizada em presença de água para uma melhor eficiência de separação. A quantidade de solvente a ser utilizado deve ser maior ou igual à quantidade de mistura a ser separada.

A Figura 1.21 apresenta o esquema da unidade de destilação extrativa sugerida por KANDA et al. (1996). Os autores realizaram simulações deste processo de destilação através do *software* Aspen[®] com o pacote termodinâmico UNIFAC. Estas simulações foram realizadas somente para a separação de misturas cicloexano-cicloexeno, considerada as mais difíceis do sistema, sendo utilizada, portanto, apenas uma coluna extrativa.



**Figura 1.21 – Representação esquemática do processo de destilação extrativa
(Kanda et al., 1996)**

As condições de operação do processo utilizadas nas simulações são apresentadas na Tabela 1.5.

Tabela 1.5 – Condições de operação da coluna extrativa (KANDA et al., 1996)

Pressão no topo da coluna extrativa	0,10 MPa
Número de estágios teóricos	18
Vazão de alimentação	6.000 kg/h
Temperatura / Pressão da alimentação	80 °C / 1 atm
Composição da alimentação	50 % cicloexano, 50 % cicloexeno
Estágio de alimentação	14 (a partir do topo)
Vazão de solvente	30.000 kg/h
Composição da corrente de solvente	98 % n-metil-2-pirrolidona, 2 % água
Estágio de alimentação do solvente	4 (a partir do topo)

Como resultado destas simulações, os autores obtiveram correntes com alta pureza de cicloexeno e cicloexano, sendo o cicloexano obtido no topo da coluna extrativa e o cicloexeno obtido em uma segunda coluna de destilação (convencional) que promove sua separação da mistura água-n-metil-2-pirrolidona. Desta forma, os autores concluem que solventes nitrogenados como a n-metil-2-pirrolidona são eficientes para a separação da mistura de estudo.

Com relação ao uso de água em conjunto com um solvente de extração, EISENLOHR e MÜLLER (1968) relatam que este procedimento aumenta a seletividade do solvente, auxilia na destilação de aromáticos superiores e diminui a temperatura de ebulição da corrente de fundo das colunas resultando em menores gastos energéticos.

VEGA et al. (1997) apresentam uma metodologia para a seleção de solventes adequados para a destilação extrativa da mistura. De acordo com os autores, o solvente a ser utilizado deve possuir alto ponto de ebulição de modo a reduzir a volatilidade relativa dos componentes do sistema. A influência do solvente é geralmente quantificada em termos da seletividade, definida como a razão entre os coeficientes de atividade dos componentes chave na presença do solvente. Segundo VEGA et al. (1997), vários solventes já foram testados para separar a mistura benzeno-cicloexano-cicloexeno, como por exemplo sulfonas, morfolinas, amidas, ésteres e pirrolidonas. Os autores avaliaram a eficiência de separação dos solventes n,n-dimetilformamida, n-metil-2-pirrolidona, n,n-dimetilacetamida, acetato de fenila e dimetil malonato através da técnica de cromatografia gasosa não-estacionária. Como resultado, os autores observaram que os solventes mais seletivos para a separação da mistura foram a n,n-dimetilacetamida e a n-metil-2-pirrolidona. Um resultado interessante apontado pelos autores é que a separação entre cicloexano e cicloexeno é a mais difícil, apesar de apresentar maior diferença de temperaturas de ebulição (2,24 °C) em comparação, por exemplo, com o sistema cicloexano-benzeno (0,64 °C).

1.4.3 – Outras técnicas de separação

VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI (2000) argumentam que tanto a destilação azeotrópica quanto a destilação extrativa apresentam desvantagens como o alto investimento de capital e de custo de operação, a complexidade dos processos e a

necessidade de unidades de destilação convencional para recuperação dos solventes. Como alternativa, os autores apresentam um novo processo de separação através de membranas, a pervaporação. Neste processo, membranas seletivas aos componentes que se deseja separar são utilizadas e a permeabilidade governa o processo. No processo de pervaporação, os componentes em uma corrente líquida permeiam em uma membrana e evaporam em diferentes taxas. O fato de que os componentes passam por mudança de fase torna a pervaporação um processo único na área de membranas. A força motriz neste processo é a diferença de atividade química dos componentes na alimentação e na permeação. A separação ocorre devido à diferença de solubilidade e difusão dos componentes na membrana. Os autores atribuem à pervaporação a grande vantagem de ser um processo independente de volatilidade relativa e, portanto, independente de limitações de equilíbrio líquido-vapor. Esta técnica é, no entanto, pouco aplicada industrialmente.

Outra técnica estudada para a separação de misturas de cicloexano-benzeno é a cristalização por *stripping*. SHIAU e YU (2008) reportam que a cristalização por *stripping*, também chamada *distillative freezing* é aplicada com sucesso para a separação de misturas com xileno que apresentam baixa volatilidade relativa. A cristalização por *stripping* é operada no ponto triplo, onde a mistura líquida é simultaneamente vaporizada e cristalizada devido ao equilíbrio das três fases. A cristalização por *stripping* combina destilação e cristalização para a produção de sólidos puros. Através da diminuição da temperatura e da redução da pressão, os cristais são puros enquanto as fases líquida e vapor são compostas pela mistura dos componentes. O processo continua até que a fase líquida seja completamente eliminada e restem somente sólidos puros. SHIAU e YU (2008) reportam que o método é eficiente para a produção de cristais puros de benzeno, porém a cristalização do cicloexano é muito mais complicada. É crucial para o processo a operação em condições de baixa pressão e temperatura, o que torna esta técnica menos interessante industrialmente.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Este trabalho envolveu as etapas de preparação de catalisadores de rutênio suportados em Al_2O_3 e CeO_2 por impregnação incipiente e úmida, bem como o seu emprego na reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. Estudou-se ainda a influência da presença de aditivos e solventes no meio reacional sobre o rendimento de cicloexeno. A separação dos produtos de reação foi avaliada através de simulação computacional. Todos estes procedimentos são detalhados a seguir.

2.1 – Preparação dos catalisadores

Conforme apresentado anteriormente no Capítulo 1, o rutênio é o metal que apresenta os melhores rendimentos de cicloexeno para a reação de hidrogenação do benzeno.

A escolha dos suportes utilizados neste estudo foi feita com base no trabalho de MOURA (2004), que apresenta a Al_2O_3 como sendo o suporte que conduz a maiores rendimentos de cicloexeno. SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) também apontam a Al_2O_3 como o suporte que conduz a melhores resultados com relação à rendimento de cicloexeno. RODRIGUES (2008) aponta que catalisadores de $\text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com baixa área específica e menor diâmetro de partícula retornaram maiores rendimentos de cicloexeno quando comparados a catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com maiores valores de área específica e diâmetros de partículas. Com base nestes trabalhos, adotou-se a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como um dos suportes.

Para determinar o comportamento dos catalisadores com relação ao suporte, escolheu-se também a CeO_2 . FEITOSA et al. (2002) relataram que, quando utilizada como suporte de catalisadores metálicos, a céria apresenta algumas propriedades que podem afetar a dispersão do metal, suas propriedades de redução e oxidação bem como a interação metal-suporte. Além disso, ZOTIN (1995), KONDAKIDES et al. (1998), SADI et al. (2003) e TESCHNER et al. (2001), apresentaram que uma característica importante do

CeO₂ é a sua capacidade de estocar oxigênio na presença dos metais. Portanto, observa-se que o óxido de cério e os metais nobres estão sujeitos a interações mútuas, que dependem do metal nobre, da temperatura e da atmosfera gasosa onde o catalisador se encontra. SILVA (2007) apresentou que a CeO₂ apresenta comportamento interessante com cloretos no meio reacional, principalmente TiCl₃, que promoveu aumento substancial no rendimento de cicloexeno. Pelos motivos apresentados no trabalho de RODRIGUES (2008), escolheu-se a CeO₂ com menores valores de área superficial e diâmetro médio de partículas.

Os catalisadores de Ru suportado foram preparados por dois métodos diferentes com o objetivo de comparar o desempenho catalítico destes na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Os métodos de preparação dos catalisadores foram a impregnação a seco (impregnação incipiente) e a impregnação por via úmida, detalhados nos itens seguintes.

Embora haja diferenças nos procedimentos das metodologias de preparação, o precursor metálico e os suportes são os mesmos para os dois métodos. Os suportes utilizados foram o óxido de alumínio (Al₂O₃) e o óxido de cério (CeO₂), ambos de origem comercial. O óxido de alumínio é fabricado pela Alfa Aesar, encontrando-se na fase alfa, com 99,9 % de pureza, área superficial específica igual a 7,2 m²/g e diâmetro médio de 1 µm, segundo informações do fabricante. O óxido de cério, por sua vez, encontra-se na forma fluorita, tendo 99,9 % de pureza, área superficial específica de 7,5 m²/g e diâmetro médio de partícula inferior a 5 µm, de acordo com o fabricante, a Aldrich Chemical Co. Nenhum tratamento prévio dos suportes foi realizado.

O teor metálico de Ru nominal para os catalisadores é de 5 % em massa. Este valor foi utilizado como base para ambos os métodos de preparação. O sal metálico precursor é o cloreto de rutênio III hidratado (RuCl₃.xH₂O) da Aldrich Chemical Co., tendo 99,9 % de pureza.

2.1.1 – Preparação via impregnação incipiente

A preparação dos catalisadores por impregnação incipiente se inicia com a secagem prévia do sal precursor e dos suportes a 393 K por 24 horas. O volume de água que o suporte adsorve é determinado anteriormente à secagem, de modo que a massa do sal

precursor, necessária para obter um teor metálico de 5 %, seja solubilizada neste exato volume. A solução de sal precursor em água deionizada é, então, adicionada lentamente ao suporte. Após a impregnação do suporte, o material resultante é deixado em repouso por 12 horas à temperatura ambiente, permitindo que o sal precursor seja difundido no interior dos poros do suporte. Em seguida, os sólidos obtidos são submetidos a uma secagem em estufa por cerca de 24 horas a 358 K. Após esta secagem, o sólido se encontra na forma de um agregado, sendo então submetido a uma desagregação em gral de ágata de modo a se apresentar sob a forma de pó. A redução dos catalisadores se dá sob fluxo de 40 mL/min de uma mistura contendo 2 % H_2 em N_2 , a uma taxa de aquecimento de 10 K/min desde a temperatura ambiente até 573 K, permanecendo nesta temperatura por 180 minutos.

Os catalisadores foram submetidos ao tratamento térmico de redução, segundo recomendado por ZONETTI (2003), uma vez que a calcinação de catalisadores de Ru/CeO₂ levou a rendimentos de cicloexeno significativamente mais baixos.

2.1.2 – Preparação via impregnação úmida

A preparação dos catalisadores por impregnação úmida se inicia, assim como na preparação por impregnação a seco, com a secagem prévia do sal precursor e dos suportes a 393 K por 24 horas. As massas do sal precursor e do suporte são pesadas, conforme o teor metálico pretendido (5 %) e alocadas em béqueres separados. Ao suporte é adicionado um volume de 60 mL de água deionizada, sendo a suspensão resultante agitada por agitador magnético. Ao sal precursor é adicionado um volume de 5 mL de água deionizada, sendo a solução resultante transferida para uma bureta de 10 mL e adicionada lentamente à suspensão do suporte. A agitação deve ser constante. Após a adição do precursor, a suspensão é aquecida até cerca de 353 K de modo a auxiliar o sal precursor em sua difusão nos poros do suporte. O pH desta suspensão, que deve estar na região básica, é ajustado para cerca de 10 com a adição de uma solução 2,5 mol/L de NaOH. A suspensão deve permanecer sob agitação e temperatura de 353 K por 15 minutos. A etapa de redução do metal na superfície do suporte é realizada em seguida, com a adição de formaldeído 37 % (Merck) à suspensão até que cesse o surgimento de borbulhamento (desprendimento de CO₂). A suspensão permanece por mais 15 minutos sob agitação e temperatura de 353 K.

Por fim, a suspensão é filtrada a quente em funil de Büchner e o sólido é lavado com cerca de 100 mL de água deionizada até que sódio não fosse verificado em teste de chama e um teste com o reagente AgNO_3 não identificasse a presença de cloretos.

Os sólidos resultantes da filtração são submetidos a uma secagem em estufa por cerca de 24 horas a 358 K. Após esta secagem, o sólido se encontra na forma de um agregado, sendo então submetido a uma desagregação em gral de ágata.

Os catalisadores obtidos por impregnação úmida não são submetidos à redução por fluxo de H_2/N_2 , pois a redução do metal já foi realizada com formaldeído. Uma exceção se faz no caso dos catalisadores que não foram submetidos à redução por formaldeído e que foram utilizados para estudar os efeitos da forma de redução.

A Tabela 2.1 apresenta a nomenclatura dos catalisadores utilizados no presente trabalho.

Tabela 2.1 – Nomenclatura dos catalisadores preparados

Catalisador	Método de impregnação	Método de redução
Ru/ Al_2O_3 -INR	Incipiente	Não reduzido
Ru/ Al_2O_3 -IH		Redução por H_2
Ru/ Al_2O_3 -UNR	Úmida	Não reduzido
Ru/ Al_2O_3 -UF		Redução por formaldeído
Ru/ Al_2O_3 -UH		Redução por H_2
Ru/ CeO_2 -INR	Incipiente	Não reduzido
Ru/ CeO_2 -IH		Redução por H_2
Ru/ CeO_2 -UNR	Úmida	Não reduzido
Ru/ CeO_2 -UF		Redução por formaldeído
Ru/ CeO_2 -UH		Redução por H_2

2.2 – Técnicas de Caracterização dos Sólidos

A caracterização possui um papel fundamental para conhecer melhor o catalisador, pois define as características físico-químicas do mesmo. A Tabela 2.2 apresenta as técnicas que foram utilizadas no presente estudo e o principal objetivo de cada uma.

Tabela 2.2 – Técnicas de caracterização dos sólidos

Técnica	Objetivo
Titulação Potenciométrica	Verificar o ponto isoelétrico (pI) dos suportes Al_2O_3 e CeO_2
Adsorção de N_2 (método de B.E.T.)	Determinar as áreas superficiais específicas dos suportes Al_2O_3 e CeO_2
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Estudar a morfologia dos catalisadores
Análise espectrométrica de raios-X (EDX)	Análise química dos catalisadores, principalmente a presença de cloro nos catalisadores preparados pelos dois métodos citados
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	Análise química da superfície dos catalisadores e identificação da natureza das espécies de cloro e rutênio presentes
Redução à temperatura programada (TPR)	Estudar a formação da fase ativa dos catalisadores e comparar a eficiência dos métodos de preparação e redução na remoção de cloro residual

2.2.1 – Titulação Potenciométrica

A titulação potenciométrica foi realizada neste trabalho para a determinação do ponto isoelétrico (pI) dos suportes. O ponto isoelétrico, também chamado ponto de carga zero, é definido como sendo o pH em que a superfície do suporte possui carga neutra.

Os suportes utilizados, Al_2O_3 e CeO_2 , possuem óxidos superficiais que, quando em contato com a água, tendem a polarizar e apresentarem conseqüentemente uma eletrização superficial. Devido aos seus comportamentos anfóteros, a natureza e a importância dessa carga elétrica superficial será função do pH da solução em que se encontram.

No caso de meios ácidos, uma partícula carregada positivamente é envolvida por ânions compensadores para que atinja a neutralidade elétrica (BRUNELLE, 1978). Nesta situação, a partícula comporta-se como permutadora de ânions.

Em meios básicos o inverso ocorre. A partícula fica carregada negativamente e envolvida por cátions (BRUNELLE, 1978). A partícula aqui se comporta como permutadora de cátions.

De acordo com estas informações, pode-se ponderar que exista um valor de pH para o qual a superfície da partícula estará eletricamente neutra. Tal valor de pH corresponde ao ponto isoelétrico. Deve-se, entretanto, chamar a atenção para o significado de meios ácidos ou básicos nesse caso. Soluções com valores de pH inferiores ao pI levam o sólido a apresentar um caráter básico mesmo que o pH daquela seja superior a 7. O inverso ocorre para soluções em que o pH seja superior ao pI.

O valor de pI é uma característica intrínseca do material e representa sua carga superficial global, só podendo ser alterado por algum tratamento, físico ou químico. Para o caso da preparação por impregnação úmida com interação, o pI é um fator importante a ser determinado pois influirá diretamente no íon adsorvido pelo suporte.

O método de titulação potenciométrica foi adaptado de STRELKO e MALIK (2002). Amostras dos suportes suspensas em 50 mL de solução de NaNO_3 0,02 mol/L foram tituladas com uma solução de HCl 0,1 mol/L. O procedimento foi realizado da seguinte maneira: 800 mg de alumina ou céria foram pesados em um béquer de vidro de 100 mL. Neste béquer contendo o suporte a ser caracterizado adicionou-se 50 mL de solução de NaNO_3 0,02 mol/L, visando manter a força iônica do meio aquoso constante. Em seguida adicionou-se solução de NaOH 0,1 mol/L à suspensão do suporte até o pH 9,5. O meio foi mantido sob agitação durante toda a titulação. A quantidade de NaOH 0,1 mol/L adicionada ao meio foi medida com o auxílio de uma pipeta graduada de 10 mL. O pH de equilíbrio foi medido após adições de alíquotas de 0,05 mL de solução de HCl 0,1 mol/L até pH 3,0. O valor do pH medido foi anotado após a adição de cada alíquota.

O NaNO_3 foi usado como eletrólito para manter a força iônica constante e elevada, facilitando, conseqüentemente, a obtenção de valores de pH reprodutíveis. Este composto foi escolhido por apresentar íons monovalentes (Na^+ e NO_3^-) e por não serem especificamente adsorvidos (MARSH e WYNNE, 1964).

Por titulação de uma amostra em pH inicial igual a 9,5 com solução de HCl 0,1 mol/L, a carga superficial Q (em mol de cargas por grama) do sólido pode ser calculada em função do pH de acordo com a Equação 2.1.

$$Q = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} \quad (2.1)$$

Nesta equação, C_A é a concentração de ácido forte adicionado, C_B é a concentração de base forte antes da titulação, $[OH^-]$ e $[H^+]$ são respectivamente, as concentrações de hidroxilas e prótons livres de acordo com os valores de pH medidos, e a é a concentração da fase sólida em suspensão (g/L).

Um pHmetro digital Analyser modelo 300M foi usado nas medidas de pH e o procedimento descrito acima foi realizado para amostras de Al_2O_3 e CeO_2 .

2.2.2 – Adsorção de N_2 (Método de B.E.T.)

A área superficial específica de um sólido poroso é geralmente determinada através da fisissorção. A fisissorção, ou adsorção física ocorre quando um gás (o adsorativo) é posto em contato com um sólido (adsorvente), pelas forças de atração e repulsão intermolecular, que são responsáveis pela condensação de vapores e pelo desvio da idealidade dos gases reais.

Essa técnica se baseia em adicionar N_2 a um tubo padrão e a outro de mesmo volume, contendo a amostra. Ambos os tubos são resfriados até a temperatura de nitrogênio líquido (77 K) até atingirem a mesma pressão desejada, em um dado intervalo de tempo (tempo de equilíbrio). Para tal, sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve N_2 e, com isso, é necessária a injeção de certa quantidade de N_2 , até que a pressão relativa fique igual nos dois tubos, durante um intervalo de tempo de cerca de 10 segundos.

Dentre os diferentes métodos de isotermas existentes, o presente estudo utiliza a isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que emprega a seguinte equação para representar os dados experimentais:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} \quad (2.2)$$

Onde:

$P_0 \rightarrow$ pressão de saturação do gás na temperatura do experimento

$P \rightarrow$ pressão do gás na temperatura do experimento

$V \rightarrow$ volume de gás adsorvido a pressão P

$V_m \rightarrow$ volume do gás correspondente à monocamada

$C \rightarrow$ constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorbato.

Experimentalmente, pode-se variar a pressão P e obter os correspondentes valores de V ; sendo assim, é possível plotar $\frac{P}{(P_0 - P)}$ versus P ou versus P/P_0 , e obter a equação da reta $y = a.x + b$, com constantes a e b dependentes apenas das constantes V_m e C . Determina-se, então, a constante V_m e o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m) que são obtidas pela equação dos gases ideais. A área superficial é obtida por:

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (2.3)$$

Onde:

$S_g \rightarrow$ área superficial específica

$s_m \rightarrow$ área ocupada por uma molécula de gás na monocamada

A técnica de adsorção de N_2 foi utilizada nos suportes Al_2O_3 e CeO_2 e nos catalisadores suportados preparados pelos dois métodos de impregnação.

As amostras analisadas foram previamente secas a 473 K durante 24 horas. A adsorção de N_2 foi feita a pressões relativas variando de 0,04 até 0,35 à 77 K, com dessorção realizada à temperatura de 298 K, em um equipamento Tristar da Micrometrics.

2.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios-X

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que consiste em incidir um feixe de elétrons na amostra, para sua interação e geração de elétrons secundários, ou elétrons retroespalhados em relação ao feixe primário. Tais elétrons geram um contraste quanto à topografia da superfície dos catalisadores, fornecendo informações sobre as características das espécies metálicas, em relação à sua dispersão,

tamanho dos componentes da amostra (suporte e espécies metálicas), morfologia do suporte, porosidade e problemas de sinterização.

Os elétrons de baixa energia (elétrons secundários) proporcionam o contraste fotográfico, permitindo os estudos dos baixos relevos da superfície.

Para tanto, é necessário vaporizar uma fina camada de metal condutor sobre a amostra, por exemplo, o ouro ou o paládio, que aumentam a capacidade de reflexão de elétrons, atingindo-se ampliações de até 10^5 vezes, com ótima profundidade de foco. Enquanto isso, os elétrons de alta energia dão indicação de variação de peso atômico das espécies da superfície, sendo utilizados para a análise espectrométrica de raios-X (EDX). De uma forma geral, os sinais disponíveis em um microscópio eletrônico são elétrons difratados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios X.

A etapa inicial da análise, a metalização do catalisador com ouro, consiste em recobrir as amostras com uma fina camada de átomos de ouro, empregando-se uma corrente de 3 MA, durante 180 segundos, de modo a obter uma espessura de filme de 92 Å. Após a metalização, as amostras são colocadas no porta-amostra do microscópio, onde são bombardeadas por feixes de elétrons que interagem com os átomos do sólido. Os elétrons secundários são direcionados à imagem da superfície e as emissões de raios X à análise de EDX. O equipamento utilizado foi um modelo LEO 440i da marca Leica.

A microscopia eletrônica de varredura com microsonda para a análise espectrométrica de raios X (MEV+EDX), foi também utilizada com o objetivo de determinar a composição química dos catalisadores de forma semi-quantitativa, bem como estudar a morfologia dos sólidos. Nos catalisadores Ru/Al₂O₃, os elementos de interesse para determinação de composição são Al, Ru, O e Cl. Já nos catalisadores Ru/CeO₂, os elementos de interesse para quantificação são o Ce, Ru, O e Cl.

2.2.4 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) tem como principais características a sensibilidade à superfície dos materiais estudados, determinação e quantificação de todos os elementos, exceto H e He, e a habilidade de determinar o estado químico dos elementos analisados. A técnica é utilizada em diversas áreas, tais como,

polímeros, adesão, corrosão, cristalização, semicondutores e catálise. Nesse último caso, a técnica de XPS é muito utilizada para obter informações sobre a superfície dos sólidos.

A análise de superfície por XPS envolve a irradiação de um sólido com um feixe de raios-X de energia conhecida, e a medida do número de elétrons característicos gerados pela interação do fóton com a matéria, em função de sua energia cinética. Cada elemento possui um espectro particular, onde seus picos possuem intensidades e energias características, que estão associadas à distribuição e densidade de elétrons nos seus orbitais. Nesse caso, os elétrons gerados nas últimas camadas atômicas é que são detectados. Uma amostra com vários elementos fornece vários picos correspondentes a cada elemento, e a intensidade dos picos está associada à distribuição e dispersão dos elementos.

A espectroscopia de fotoelétrons tem seus fundamentos no efeito fotoelétrico e consiste em irradiar uma amostra com raios X de energia conhecida, medindo-se a distribuição de energia cinética dos elétrons gerados na interação do fóton com a matéria. A equação básica da espectroscopia de fotoelétrons estabelece uma relação entre a conhecida energia do fóton incidente ($h\nu$) e da medida energia cinética dos elétrons que deixam a amostra (E_K), dada em primeira aproximação por:

$$E_K = h\nu - E_\beta - \varphi_s \quad (2.4)$$

De acordo com o modelo de Bohr, os elétrons de um átomo existem em orbitais bem definidos de energia, característicos de cada elemento. Os elétrons oriundos desses níveis, excitados pelos fótons de raios X, irão constituir o espectro de XPS. Eles deixarão o átomo se a energia do fóton ($h\nu$) for suficiente para removê-los de seu orbital, ou seja, se for suficiente para vencer sua energia de ligação (E_β). Ainda, para deixar uma amostra sólida, estes elétrons devem ter energias para vencer o potencial cristalino da amostra, igualado à função trabalho do espectrômetro (φ_s). Os elétrons que deixam a amostra, gerados no processo fotoelétrico sem sofrer perdas de energia, são chamados de fotoelétrons. Os principais componentes de um espectrômetro de fotoelétrons são: a fonte de radiação, o analisador em energia dos elétrons, o detector de elétrons, os sistemas de vácuo e as unidades de controle e aquisição de dados.

No estudo realizado, os espectros de XPS dos catalisadores foram obtidos com o objetivo de fazer uma análise química da superfície dos catalisadores e identificar a

natureza das espécies cloradas presentes. Para tanto, utilizou-se um analisador esférico VSW HA-100 usando um ânodo de alumínio (Al K_{α} , $h\nu = 1.486,6$ eV), onde foi incidida uma energia constante de passagem de 44 eV, em modo de transmissão fixo, o qual fornece uma largura da linha de 1,6 eV de Au $4f^{7/2}$. A pressão empregada durante a análise foi inferior a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Para correções das energias de ligação, a linha C 1s, de energia de ligação de 284,6 eV, foi usada como referência.

2.2.5 – Redução à Temperatura Programada

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica empregada para a caracterização química de sólidos. A técnica tem em seu fundamento a medida do consumo de hidrogênio (agente redutor) associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mescla hidrogênio/gás inerte como agente redutor, o que possibilita a medida dos consumos de hidrogênio, mediante a um detector de termocondutividade.

Um esquema representativo da aparelhagem é apresentado na Figura 2.1.

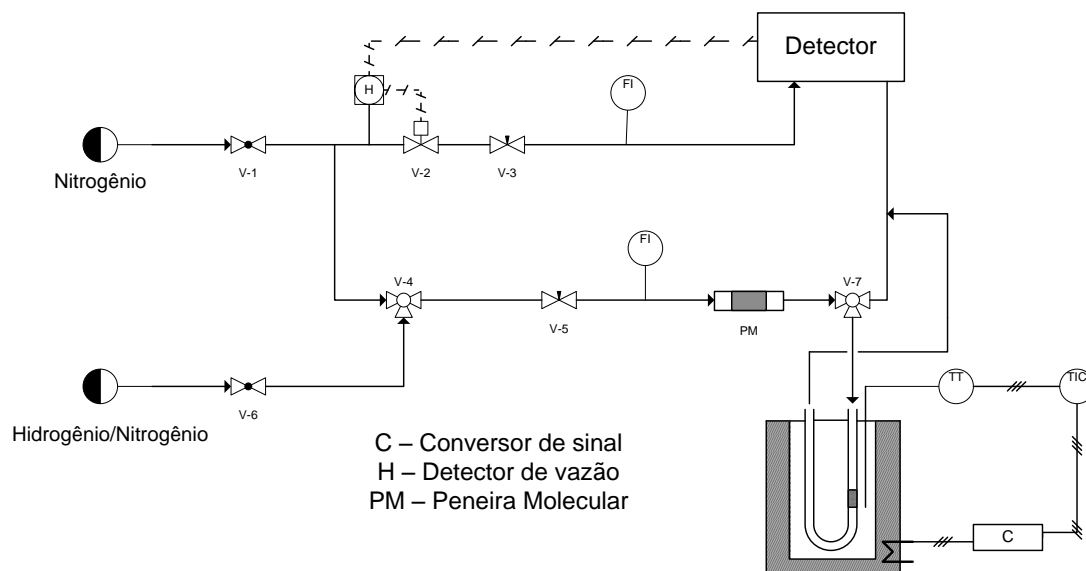


Figura 2.1 – Fluxograma da instalação experimental para TPR

O princípio de funcionamento é muito simples e consiste em um reator em quartzo em forma de “U”, onde é colocada a amostra sólida; um forno com programador linear de temperatura e um detector de condutividade térmica, acoplado a um registrador, para determinar a quantidade de H_2 consumido durante a redução. Inicialmente, tem-se o hidrogênio passando através da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido.

No caso de um óxido, por exemplo, a redução pode ser representada através da seguinte equação:



Como o hidrogênio é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição da concentração de hidrogênio presente na corrente de gás redutor (mistura H_2 /gás inerte), o que implica na queda de condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de hidrogênio no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de hidrogênio. Através da área desse pico, pode-se calcular o consumo de hidrogênio gasto na redução do metal ou de outra espécie redutível presente na amostra.

Como a grande maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e seus precursores, a TPR pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra, quanto para o estudo do próprio mecanismo da redução. No primeiro caso, a distribuição de espécies pode ser estudada através da associação do perfil de redução obtido, com a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra. No segundo caso geralmente, trata-se de uma etapa básica na geração do catalisador ativo, a partir de seu precursor.

Todos os catalisadores preparados foram analisados por TPR, antes e após a etapa de redução. No caso dos catalisadores preparados pela impregnação por via úmida não reduzidos, a preparação não contou com a etapa de adição de formaldeído. As condições de análise dos catalisadores são apresentadas na Tabela 2.3.

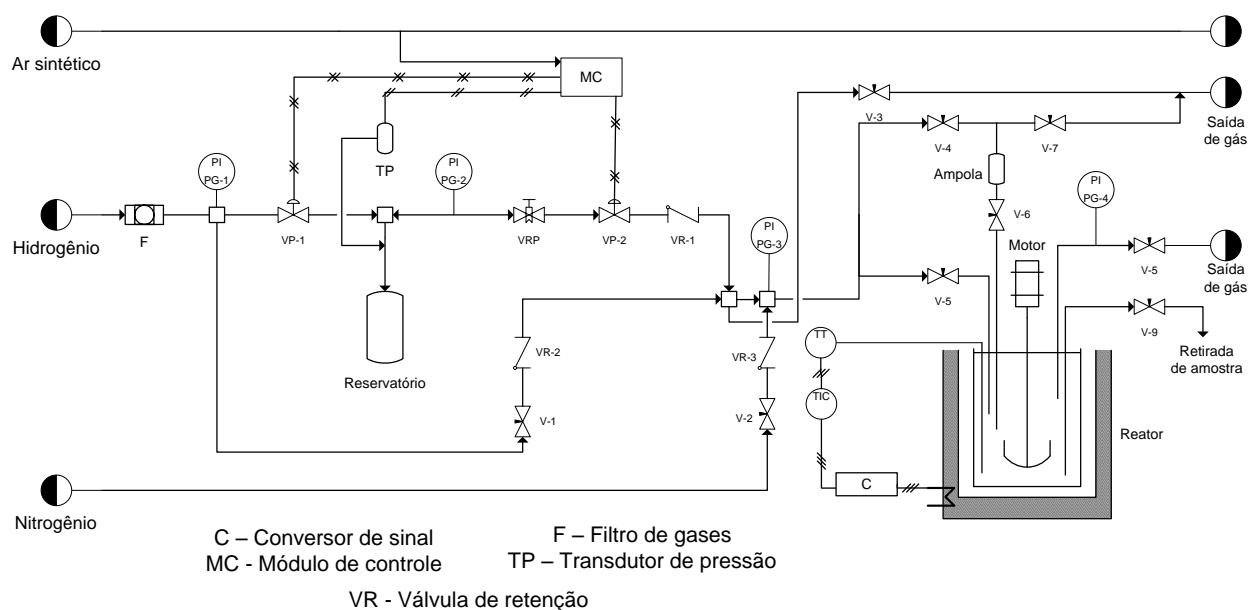
Tabela 2.3 – Condições experimentais do procedimento de TPR

Gás redutor	Mistura de 10 % H ₂ em Ar
Fluxo de gás redutor	50 mL/min
Faixa de temperatura	298 K a 573 K
Taxa de aquecimento	10 K/min
Quantidade de catalisador	50 mg

2.3 – Testes catalíticos na hidrogenação parcial do benzeno

Os catalisadores preparados pelos dois métodos descritos anteriormente foram avaliados na reação de hidrogenação do benzeno com o intuito de verificar o efeito dos procedimentos de impregnação e redução na atividade catalítica destes materiais em termos de seletividade e rendimento de cicloexeno.

O sistema reacional consiste de um reator Parr do tipo *slurry*, com capacidade de 300 mL, no qual é adicionado o catalisador, o padrão interno do cromatógrafo (n-heptano) e a água, que serve de interface para o contato do benzeno, catalisador e hidrogênio. Um esquema da montagem experimental deste sistema é apresentado na Figura 2.2.



De acordo com os objetivos deste trabalho, os testes catalíticos de hidrogenação parcial do benzeno seguiram por duas frentes. Em um primeiro momento, foram realizados testes catalíticos utilizando água como interface para o contato do benzeno com o catalisador e o hidrogênio. Foram realizados também testes catalíticos com o aditivo ZnSO_4 e com a adição de solventes orgânicos, objetivando-se melhorar o rendimento de cicloexeno da reação com o aumento da seletividade para o cicloexeno.

Com relação ao aditivo ZnSO_4 , foram adicionados 0,15 g deste sal (99 %, Sigma-Aldrich) ao meio reacional. A quantidade adicionada foi baseada nos estudos de FAN et al. (2008) e SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997). Nos trabalhos relacionados, um aumento significativo no rendimento de cicloexeno foi obtido com o uso deste aditivo.

Os solventes utilizados neste trabalho foram selecionados de acordo com os critérios apresentados por SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), FAN et al. (2008) e SPINACÉ e VAZ (2003). SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) utilizaram monoetanolamina (MEA) como substituinte ao ZnSO_4 , aditivo empregado para aumento do rendimento de cicloexeno. Os autores argumentam que aditivos sólidos são de difícil aplicação industrial, pois podem causar incrustação em colunas de destilação ou trocadores de calor. Já SPINACÉ e VAZ (2003), utilizaram diversos alcoóis no meio reacional, obtendo bons resultados de seletividade. O solvente que retornou a maior seletividade de cicloexeno foi o etilenoglicol. FAN et al. (2008) realizaram uma pesquisa mais abrangente utilizando tanto alcoóis quanto aminas adicionados no meio reacional. Os autores obtiveram um rendimento máximo de 34,8 % utilizando etilenodiamina. Porém, os resultados obtidos por eles são também influenciados pela presença de ZnSO_4 no meio reacional, o que não foi objeto deste trabalho.

Além desses, foram escolhidos também dois conhecidos agentes de separação para misturas de pontos de ebulição próximos, que é o caso do sistema benzeno-cicloexano-cicloexeno. KANDA et al. (1996) apontam o solvente n-metil-2-pirrolidona como um solvente adequado para a separação de cicloexeno e cicloexano através da destilação extrativa. Já BERG (1995) indica o acetato de etila como solvente que proporciona aumento na volatilidade relativa dos componentes do sistema benzeno-cicloexano-cicloexeno, e que pode ser utilizado na destilação azeotrópica.

Portanto, os solventes escolhidos foram acetato de etila, monoetilenoglicol, monoetanolamina e etilenodiamina, todos fornecidos pela Merck com 99 % de pureza, e N-metil-2-pirrolidona, fornecida pela Acros com 99 % de pureza. Estas substâncias são fortemente hidrofílicas, fato que promoveria um rearranjo no meio reacional conduzindo a maiores rendimentos de cicloexeno. A Tabela 2.4 reúne as principais propriedades físico-químicas dos solventes selecionados. Com relação à solubilidade, como não há medição para todos os solventes, considera-se solúvel um solvente cuja solubilidade em outro líquido é 100 % em massa e miscível um solvente cuja solubilidade é alta, porém abaixo de 100 % em massa.

Tabela 2.4 – Propriedades físico-químicas dos solventes

Solvente	Sigla	M _{molar} (g/mol)	T _b (°C)	Solubilidade*	
				água	benzeno
Etilenodiamina	EDA	60	116	Miscível	Imiscível
Acetato de etila	AET	88	77,1	8,7 g/100 mL	Miscível
N-metil-2-pirrolidona	NMP	99	202	Solúvel	Miscível
Monoetilenoglicol	MEG	62	197	Solúvel	0,16 g/ 100 mL
Monoetanolamina	MEA	61	170	Solúvel	0,013 g/100 mL

M_{molar}: Massa molar

T_b: Temperatura de ebulição

* Fonte: www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta.asp

O procedimento experimental para a operação do reator Parr, e que foi o mesmo para todas as combinações de experimentos, consiste em inicialmente purgar o sistema com nitrogênio e, em seguida, com hidrogênio para a completa remoção do oxigênio. A pressão no reator é mantida constante no decorrer da reação, à medida que o hidrogênio for consumido, através de um tanque pulmão com pressão de H₂ superior à do reator. A temperatura dos testes catalíticos é monitorada por um controlador de temperatura acoplado ao reator. Com o objetivo de evitar a limitação da reação por transferência de massa, o sistema é mantido sob agitação constante, regulada através de um sistema de agitação mecânica.

Após as mencionadas purgas do sistema, o catalisador é ativado *in situ* por 45 minutos à temperatura da reação e com metade da pressão de hidrogênio que será utilizada na reação. Em seguida, a válvula de admissão do reagente é aberta, permitindo a passagem do benzeno (Linde, 99 % pureza) rapidamente para o reator. A pressão do sistema é, então, aumentada e a reação tem início. As condições de pressão, temperatura e agitação que foram utilizadas estão otimizadas e em conformidade com os estudos realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (MERTZWEILLER et al.,1994) e são apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Condições da reação de hidrogenação parcial do benzeno

Volume de água ou solvente	30 mL
Volume de benzeno	25 mL
Volume de n-heptano	5 mL
Volume do meio reacional	60 mL
Massa do catalisador	200 mg
Taxa de agitação	1.000 rpm
Pressão de hidrogênio	5 MPa
Temperatura da reação	373 K
Temperatura de ativação	373 K
Tempo de ativação	45 minutos

2.3.1 – Análise do meio reacional por Cromatografia à Gás

A técnica utilizada para a análise do meio reacional é a Cromatografia à Gás. A Cromatografia à Gás (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre

um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia à Gás de Alta Resolução). Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são a solubilidade na fase estacionária, na qual quanto maior a solubilidade de um constituinte, mais lentamente ele caminha pela coluna, e a volatilidade, pois quanto mais volátil a substância, maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

Para este trabalho, amostras do meio reacional foram coletadas, em intervalos de tempo regulares, para a determinação da concentração de produtos e reagentes no decorrer da reação. Estes intervalos foram definidos de acordo com a taxa de consumo de hidrogênio. As amostras coletadas foram submetidas a quantificações através de cromatografia gasosa, em um cromatógrafo modelo HP 5890 series II da Hewlett Packard, equipado com um detector de ionização em chama (FID) e uma coluna capilar CG 151-40, com fase FI-53 de polidimetilsiloxano de diâmetro igual a 0,25 mm e 25 m de comprimento. As condições de análise são apresentadas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Condições de análise por cromatografia à gás

Temperatura média da coluna	310 K
Temperatura do vaporizador	443 K
Temperatura do detector	473 K
Volume de amostra injetado	0,5 µL
Gás de arraste	He
Padrão interno	n-heptano (Linde, 99 % pureza)
Tempo de análise	6,5 minutos

Os resultados obtidos por estas análises permitem determinar o rendimento de cicloexeno ao longo da reação de conversão do benzeno, bem como a taxa inicial de reação e a seletividade inicial de cicloexeno.

2.3.2 – Determinação da Taxa Inicial de Reação

O esquema reacional adotado para a hidrogenação parcial do benzeno é apresentado na Figura 1.1. JOHNSON e NOWACK (1975) propuseram que as taxas de reação são de primeira ordem para as reações envolvendo o intermediário cicloexeno (r_1 e r_2) e de ordem zero para a hidrogenação direta do benzeno a cicloexano (r_3).

Assim, as equações para as taxas de reação do benzeno (C_6H_6) e do cicloexeno (C_6H_{10}) seriam respectivamente as Equações 2.6 e 2.7, nas quais (C_6H_6) e (C_6H_{10}) representam as concentrações molares de benzeno e cicloexeno.

$$\frac{-d(C_6H_6)}{dt} = k_1(C_6H_6) + k_3(C_6H_6) \quad (2.6)$$

$$\frac{-d(C_6H_{10})}{dt} = k_1(C_6H_6) - k_2(C_6H_{10}) \quad (2.7)$$

A taxa inicial de reação (atividade catalítica inicial) expressa o consumo de benzeno no início da reação, podendo ser calculada por duas formas distintas: a partir do consumo de hidrogênio ao longo da reação, ou da determinação das constantes cinéticas (MOURA, 1998). No presente estudo, a taxa inicial de reação foi determinada pelo método das constantes cinéticas.

Os valores das constantes cinéticas da reação de hidrogenação parcial do benzeno podem ser obtidos das Equações 2.6 e 2.7, a partir da determinação dos parâmetros α e β , definidos como sendo: $\alpha = k_2/k_1$ e $\beta = k_3/k_1$. O valor de α foi determinado considerando-se o ponto de máximo rendimento em cicloexeno, quando a Equação 2.7 é igual a zero.

$$\alpha = \frac{(C_6H_6)}{(C_6H_{10})} \quad (2.8)$$

Por sua vez, o valor de β é determinado a partir de uma combinação das Equações 2.6 e 2.7 para o início da reação, quando a fração molar de cicloexeno é aproximadamente zero e a de benzeno é igual a 1.

$$\frac{1}{1+\beta} = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)} \quad (2.9)$$

Determinados α e β , pode-se obter os valores das constantes da taxa k_1 , k_2 e k_3 . Pela integração direta da Equação 2.7, obtém-se:

$$\ln(1 + \beta - X) = \ln(1 + \beta) - k_1 t \quad (2.10)$$

Onde X é a fração molar de benzeno que reagiu (conversão), calculado pela Equação 2.11, onde $(C_6H_6)^0$ corresponde à concentração molar inicial de benzeno e (C_6H_6) a concentração molar de benzeno em um determinado tempo

$$X = \frac{(C_6H_6)^0 - (C_6H_6)}{(C_6H_6)^0} \quad (2.11)$$

De acordo com a Equação 2.10, plotando-se o gráfico de $\ln(1 + \beta - X)$ em função de t , obtém-se o valor de k_1 a partir do coeficiente angular da reta obtida, cujo coeficiente linear será $\ln(1 + \beta)$. Sabendo-se os valores de k_1 , α e β , determinam-se os valores das constantes k_2 e k_3 , obtendo-se, assim, todas as constantes cinéticas envolvidas no esquema proposto para a hidrogenação parcial do benzeno. Por fim, a taxa inicial de reação, ou atividade catalítica inicial, pode ser obtida através da Equação 2.6, para as condições do início da reação, ou seja, quando (C_6H_6) é aproximadamente 1.

$$v^0 = \left(\frac{-d(C_6H_6)}{dt} \right)^0 = k_1 + k_3 \quad (2.12)$$

2.5.3 – Cálculo da Seletividade e do Rendimento de Cicloexeno

A seletividade de cicloexeno pode ser expressa para qualquer conversão X , a partir da Equação 2.13.

$$S = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)} \quad (2.13)$$

O rendimento de cicloexeno (R), também pode ser expresso para qualquer conversão, através da Equação 2.14.

$$R = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{(C_6H_6)^0} \quad (2.14)$$

Assim definidos, o rendimento e a seletividade estão relacionados através da Equação 2.15.

$$R = S \cdot X \quad (2.15)$$

Apesar da Equação 2.9 estar relacionada com a seletividade para o cálculo de β , na verdade, nem sempre se tem dados confiáveis no início da reação, principalmente no caso das reações mais rápidas. Na prática, os cálculos são realizados iterativamente, com os valores de β e da seletividade inicial sendo determinados inicialmente pela extrapolação ao tempo zero do ajuste linear dos pontos de seletividades para baixas conversões. O melhor ajuste da curva de rendimento em função da conversão, no entanto, é o que fornece valores de α e β finais, e da seletividade para qualquer conversão X , que pode ser calculada de acordo com a Equação 2.16.

$$S = \frac{1-X+\beta}{\alpha \cdot X} \left[\left(\frac{1-X+\beta}{1+\beta} \right)^{\alpha-1} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{\beta}{1+\beta} \right) - \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \right] - \frac{\beta}{\alpha \cdot X} \quad (2.16)$$

Tendo em conta as expressões de seletividade e rendimento dadas pelas Equações 2.13 e 2.14, e relacionando-as com as definições dos parâmetros α e β pelas Equações 2.8 e 2.9, obtém-se as relações para o cálculo do rendimento máximo ($R_{\text{máx}}$) e da seletividade inicial, S_0 , respectivamente, Equações 2.17 e 2.18 em que $X_{\text{máx}}$ corresponde à conversão de benzeno para o rendimento máximo em cicloexeno.

$$\alpha = \frac{1}{R_{\text{máx}}} (1 - X_{\text{máx}}) \quad (2.17)$$

$$\frac{1}{1+\beta} = S^0 \quad (2.18)$$

Portanto, o rendimento máximo de cicloexeno e a seletividade inicial da reação são variáveis inversamente proporcionais aos valores dos parâmetros α e β , respectivamente. Por meio de uma análise dos parâmetros cinéticos $\alpha = k_2/k_1$ e $\beta = k_3/k_1$, obtidos experimentalmente para cada ensaio de hidrogenação, é possível descrever melhor o comportamento dos catalisadores nos ensaios de hidrogenação do benzeno, para obtenção de cicloexeno. A constante k_1 representa a constante da taxa aparente de reação do benzeno para a formação de cicloexeno na fase orgânica. Por sua vez, a constante k_2 é a constante da taxa aparente de hidrogenação do cicloexeno para formação do cicloexano. Finalmente a

constante k_3 , é a constante da taxa aparente da hidrogenação direta do benzeno a cicloexano.

Para o modelo baseado no mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação catalítica do benzeno (Figura 1.2), a constante k_1 é a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do benzeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do benzeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexeno, a dessorção do cicloexeno da superfície do catalisador e sua transferência de massa até a fase orgânica. A constante k_2 , por sua vez, representa a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do cicloexeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do cicloexeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do cicloexeno a cicloexano, a dessorção do cicloexano e a transferência de massa do cicloexano para a fase orgânica. Já a constante k_3 , representa a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do benzeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do benzeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexano, a reação do cicloexeno a cicloexano, a dessorção do cicloexano e sua transferência para a fase orgânica.

Desta forma, os parâmetros cinéticos $\alpha = k_2/k_1$ e $\beta = k_3/k_1$ representam as relações entre a produção de cicloexano a partir do cicloexeno (k_2) ou diretamente a partir do benzeno (k_3) com relação à produção de cicloexeno (k_1). No caso do parâmetro α , a produção de cicloexano ocorre a partir do cicloexeno na fase orgânica; no caso do parâmetro β , a produção de cicloexano ocorre diretamente a partir do benzeno na fase orgânica. Portanto, as melhores condições para a hidrogenação parcial do benzeno devem conduzir aos menores valores de ambos os parâmetros α e β . Para vias de conhecimento, apresenta-se o modo de calcular a equação da taxa de reação a partir do consumo de H_2 .

A determinação da taxa inicial de reação, ou atividade catalítica inicial, também pode ser obtida a partir da queda de pressão de H_2 no tanque pulmão ao longo do tempo de reação, e pode ser feita através da derivada da curva de pressão versus tempo, para valores relativos ao início da reação (tempo zero).

Empregando-se a equação dos gases ideais para relacionar a variação de pressão no tanque pulmão (ΔP_R) com o número de mols de H_2 consumidos na reação (Δn_{H_2}), obtêm-se

a taxa de consumo de H_2 (v_{H_2}) por meio do quociente de variação do número de mols de H_2 num dado intervalo de tempo (Δt).

$$v_{H_2} = \frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta t} \quad (2.19)$$

$$\Delta n_{H_2} = \frac{V_R}{RT} \Delta P_R \quad (2.20)$$

Onde:

v_{H_2} = taxa de consumo de H_2 (mols H_2 /tempo);

V_R = volume do tanque pulmão ($171,4 \text{ cm}^3$);

R = constante universal dos gases ideais;

T = temperatura absoluta

Vale ressaltar que a aplicação da equação dos gases ideais (Equação 2.20) representa uma aproximação aceitável no presente caso, pois a faixa de pressão no reservatório está entre 5,0 e 9,0 MPa.

Para obter uma taxa inicial de reação, expressa em consumo de benzeno, empregou-se o balanço estequiométrico da reação global envolvendo o consumo de benzeno e hidrogênio, segundo a equação:

$$\Delta n_B = \frac{\Delta n_{H_2}}{(3-S)} \quad (2.21)$$

Sendo que:

S = seletividade em cicloexeno $(\Delta n_{CE})/(\Delta n_B)$;

Δn_{CE} = variação do número de mols de cicloexeno;

Δn_B = variação do número de mols de benzeno

Combinando-se as Equações 2.19 e 2.20, chega-se à seguinte expressão para o cálculo da taxa inicial de reação:

$$v^0 = \frac{\Delta n_{H_2}^0}{(3-S^0)\Delta t} \quad (2.22)$$

Em que:

v^0 = taxa inicial de reação expressa em consumo de benzeno.

S^0 = seletividade inicial em cicloexeno.

2.4 – Simulação do processo para a separação dos produtos da reação

Com o objetivo de verificar se os solventes utilizados no meio reacional podem ser úteis na fase de separação do cicloexeno, simulações de destilação extrativa foram realizadas com o *software* Aspen Plus® da AspenTech.

Primeiramente, para que a simulação representasse o processo com o maior grau de realidade possível, foi necessário escolher o modelo termodinâmico adequado, levando-se em consideração funções que avaliassem o coeficiente de atividade da fase líquida. Para os modelos analisados, a fase vapor sempre foi considerada ideal.

Como método para a decisão sobre qual modelo termodinâmico adotar, tomou-se o comparativo entre os valores experimentais de equilíbrio líquido-vapor de todos os pares de componentes do sistema estudado (benzeno, água, cicloexano, cicloexeno e solventes) e os respectivos valores calculados pelos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC e pelo modelo de contribuição de grupo UNIFAC. Estes três foram escolhidos através de uma metodologia proposta no manual do *software* em que são analisadas condições de operação dos processos como presença de sólidos, eletrólitos e pressão. Assim, como neste sistema não há sólidos nem eletrólitos e as pressões na etapa de destilação devem ser baixas (KANDA et al., 1996), os três modelos descritos acima são válidos.

Os componentes foram divididos em pares nos quais os valores das frações na fase líquida (x_1) e vapor (y_1) são relativos ao componente mais volátil do par. Os gráficos que apresentam o equilíbrio líquido-vapor para os pares de componentes são apresentados no Anexo, nas Figuras A.1 a A.26. Neste trabalho não foram consideradas situações em que mais de um solvente está presente no sistema.

Como é possível notar, para a maioria dos pares, não há valores experimentais relatados na literatura [(GMEHLING e ONKEN, 1977) e (ROLEMBERG, 1998)]. Por esta razão, uma análise mais criteriosa da escolha do pacote termodinâmico fica limitada aos dados existentes. Para os pares de componentes não estudados na literatura, tomou-se como método de decisão a reprodutibilidade dos valores de x_i e y_i entre os três modelos testados.

Analisando os gráficos, é possível observar que, para a maior parte dos sistemas (contendo benzeno, cicloexano, cicloexeno, água e um solvente), os modelos NRTL e

UNIQUAC oferecem boa concordância em relação aos valores da literatura e/ou reprodutibilidade entre si. Assim, escolheu-se o modelo NRTL para o caso em que o solvente considerado é a etilenodiamina, e o modelo UNIQUAC foi escolhido para representar os outros sistemas. O modelo UNIFAC, utilizado por KANDA et al. (1996) não apresentou boa aproximação aos valores experimentais e não foi utilizado.

Em seguida, como parte da determinação da estratégia de separação a ser utilizada, analisou-se, por meio do *software* Aspen Split[®], o mapeamento dos azeótropos dos sistemas estudados. Este mapeamento é muito importante na escolha do arranjo entre as colunas de destilação que operarão o processo. Os azeótropos encontrados, assim como a temperatura em que ocorrem e a sua composição são apresentados no Apêndice, nas Tabelas B.1 para o sistema sem solventes e nas Tabelas B.2 a B.4 para os sistemas com solventes. Os dados apresentados na Tabela B.1 não foram repetidos nas tabelas posteriores, mas estes azeótropos estão presentes em todos os sistemas.

Os sistemas contendo os solventes monoetanolamina e n-metil-2-pirrolidona não apresentaram azeótropos além daqueles que constam na Tabela B.1. A Tabela B.4 apresenta os azeótropos para o sistema com etilenodiamina obtidos através do modelo NRTL. Neste caso, como se trata de um modelo diferente, apresentam-se também os azeótropos formados apenas por componentes do sistema sem solventes.

A análise dos azeótropos do sistema é importante para definir se a presença destes irá influenciar na separação dos componentes. Neste trabalho, foram realizadas simulações para separação de todos os componentes da mistura reacional (benzeno, água, cicloexano e cicloexeno) com emprego de solventes.

Capítulo 3

Resultados Experimentais

As caracterizações físicas e químicas às quais os sólidos foram submetidos permitiram obter informações sobre a morfologia, composição química total e de superfície, bem como sobre a formação da fase ativa dos catalisadores, para ambos os métodos de impregnação empregados na preparação.

Os diferentes métodos de impregnação permitiram obter sólidos com propriedades particulares, notadamente quando aplicados para a hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. Do mesmo modo, a adição de solventes ao meio reacional influenciou o comportamento das reações de hidrogenação do benzeno, impactando diretamente no rendimento de cicloexeno e na separação dos produtos.

Neste capítulo, os resultados experimentais obtidos no presente estudo são apresentados e discutidos.

3.1 – Características físicas e químicas dos sólidos

3.1.1 – Estudo da morfologia dos sólidos

Objetivando estudar a morfologia dos sólidos empregados neste estudo (suportes e catalisadores), aplicaram-se as técnicas de titulação potenciométrica, fisissorção de N₂ (método de B.E.T.) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas técnicas foram utilizadas, respectivamente, para a determinação do ponto isoelétrico dos suportes, da área específica dos suportes e catalisadores, e observação de eventuais alterações morfológicas decorrentes dos tratamentos térmicos realizados.

Na técnica de impregnação por via úmida, estudada neste trabalho, uma das variáveis fundamentais é o pH no qual o catalisador é preparado. O valor do pH da suspensão de suporte deve ser controlado de modo que favoreça a aproximação de cátions (Ru³⁺) no sentido das partículas de suporte, promovendo um melhor aproveitamento do rutênio do sal precursor, através de uma maior deposição do metal. Sendo tanto a alumina

quanto a céria óxidos considerados sólidos anfotéricos, é necessário determinar o pH em que a soma das cargas na superfície desses óxidos é nula. A partir deste pH, denominado ponto isoelétrico (pI), valores crescentes de pH favorecem a aproximação de cargas positivas, enquanto que valores decrescentes de pH favorecem a aproximação de cargas negativas.

Desta forma, através da técnica de titulação potenciométrica, foram obtidas as curvas de afinidade de prótons para os suportes Al_2O_3 e CeO_2 (Figura 3.1). Estas curvas descrevem a quantidade de prótons adsorvidos em função do pH do meio. Valores positivos indicam a retenção de prótons, enquanto que valores negativos indicam a liberação de prótons ou ligação de íons hidroxila.

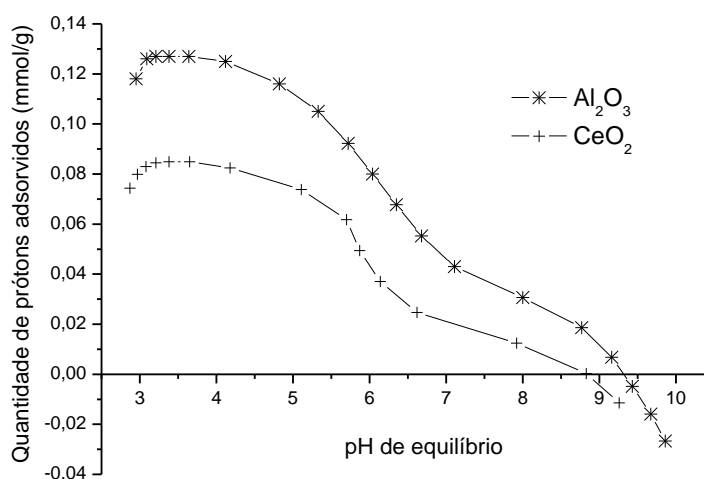


Figura 3.1 – Afinidade de prótons para os suportes Al_2O_3 e CeO_2

Analisando-se a Figura 3.1, é possível observar que os dois suportes possuem comportamentos semelhantes. No entanto, a CeO_2 é ligeiramente mais ácida, possuindo pI igual a 8,8, enquanto o pI obtido para a Al_2O_3 está em torno de 9,3. O valor de pI obtido para a céria é próximo àquele descrito por KOSMULSKI (2009). Segundo o autor, o ponto isoelétrico da céria está localizado entre 6,8 e 8,6. Já com relação à alumina, KOSMULSKI (2009) afirma que o ponto isoelétrico desse sólido está localizado entre 8,0 e 9,0. Pode-se afirmar, portanto, que a titulação potenciométrica levou a valores de pI condizentes com aqueles encontrados na literatura para ambos os suportes.

Estes resultados evidenciam que, para uma melhor impregnação do rutênio na superfície do suporte, o controle do pH deve ser realizado de modo que seja mantido acima

de 8,8 para a céria e 9,3 para a alumina. Assim sendo, como padrão empregado para todas as preparações por impregnação úmida, definiu-se que o pH da suspensão seria mantido em aproximadamente 10.

A fisissorção de N_2 (método de B.E.T.) foi utilizada para a determinação da área superficial específica tanto dos suportes quanto dos catalisadores preparados por impregnação incipiente e úmida. Particularmente, objetivou-se identificar a alteração na área específica ocasionada pela impregnação do metal. Os resultados são apresentados na Tabela 3.1, onde a sigla IH indica os catalisadores preparados por impregnação incipiente e reduzidos com hidrogênio, enquanto UF denota os catalisadores preparados por impregnação úmida e reduzidos com formaldeído.

Tabela 3.1 – Área superficial específica (Sg) para suportes e catalisadores

Sólido	Sg (m ² /g)
Al ₂ O ₃	5,3
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	7,7
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	12
CeO ₂	1,4
Ru/CeO ₂ -IH	2,5
Ru/CeO ₂ -UF	7,3

Os resultados indicam que todos os sólidos possuem áreas específicas relativamente baixas, o que está condizente com as conclusões do trabalho de RODRIGUES (2008), no qual catalisadores com baixas áreas se mostraram mais seletivos para a formação de cicloexeno. A autora atribuiu tal efeito a uma menor porosidade, de forma que o cicloexeno se forma mais próximo da superfície externa do catalisador, o que diminui as possibilidades de que ocorra sua hidrogenação posterior a cicloexano.

Observa-se ainda que com a adição do rutênio, a área superficial específica é aumentada. Tal aumento é relativamente pequeno para os catalisadores preparados por impregnação incipiente (Ru/Al₂O₃-IH e Ru/CeO₂-IH), sendo da ordem de 45 % para o catalisador suportado em alumina e 78 % para o catalisador suportado em céria. No entanto, para os catalisadores preparados por impregnação úmida (Ru/Al₂O₃-UF e Ru/CeO₂-UF), o

aumento nas áreas específicas, relativamente aos suportes, é maior. Para o caso do catalisador suportado em alumina ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$), observou-se um aumento de 125 % na área específica, enquanto que o catalisador suportado em cérta ($\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UF}$) teve sua área específica elevada em aproximadamente 420 %. A ocorrência de aumentos significativos nas áreas específicas dos catalisadores preparados por impregnação úmida também foi observada por KAWI et al. (2001) que atribuem tal efeito à formação de $\text{Ru}(\text{OH})_3$ pela impregnação úmida.

Os catalisadores de rutênio suportado em alumina e cérta foram estudados através de microscopia eletrônica de varredura, com o propósito de analisar a influência das diferentes técnicas de impregnação sobre a morfologia dos sólidos.

As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam, respectivamente, as micrografias e os mapeamentos obtidos para os catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$ e $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$.

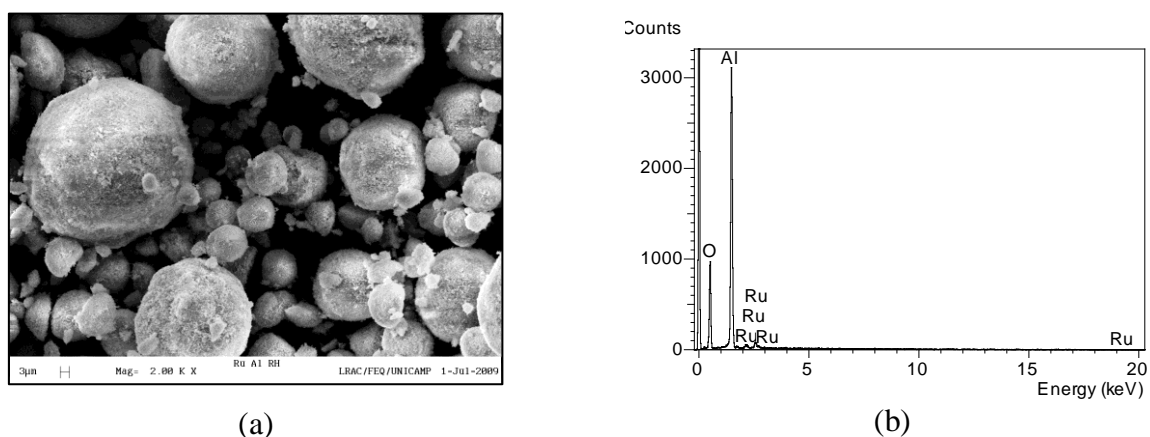


Figura 3.2 – Catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$: (a) Micrografia e (b) Mapeamento de área

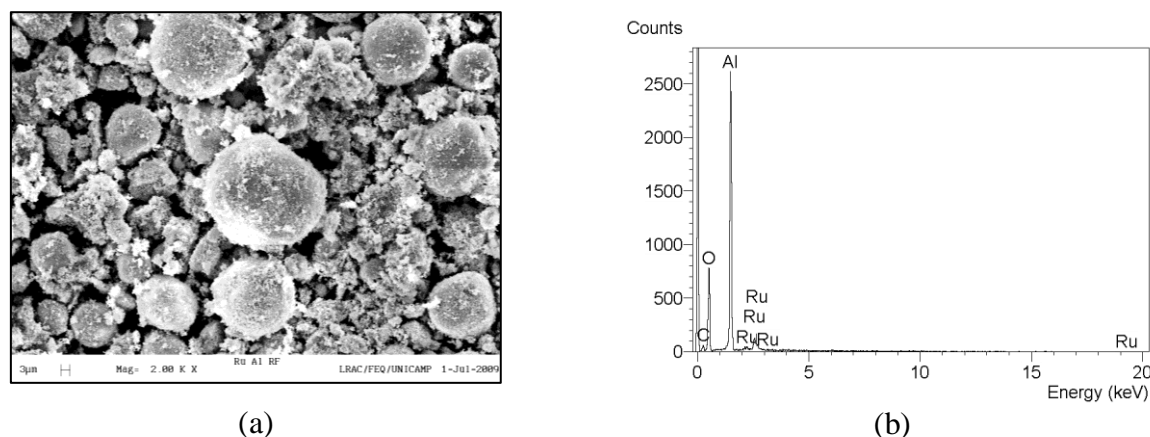


Figura 3.3 – Catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$: (a) Micrografia e (b) Mapeamento de área

Para efeito de comparação, as Figuras 3.2a e 3.3a possuem a mesma ampliação de 2.000 vezes. Observa-se que, em ambos os casos, as partículas de alumina possuem um formato aproximadamente esférico. O mapeamento das áreas para estes dois catalisadores é muito parecido, sendo que a área do pico relativo ao rutênio no mapeamento da Figura 3.3b aparenta ser maior do que na Figura 3.2b, o que indicaria um maior teor de rutênio no catalisador Ru/Al₂O₃-UF. Nota-se, ainda, a presença de pequenos grânulos aglomerados na micrografia do catalisador Ru/Al₂O₃-UF, não observados na micrografia do catalisador Ru/Al₂O₃-IH, e que podem estar relacionados com a formação de espécies intermediárias (Ru(OH)₃) nas etapas da preparação de catalisadores por impregnação úmida.

As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam, respectivamente, as micrografias e os mapeamentos obtidos para os catalisadores Ru/CeO₂-IH e Ru/CeO₂-UF.

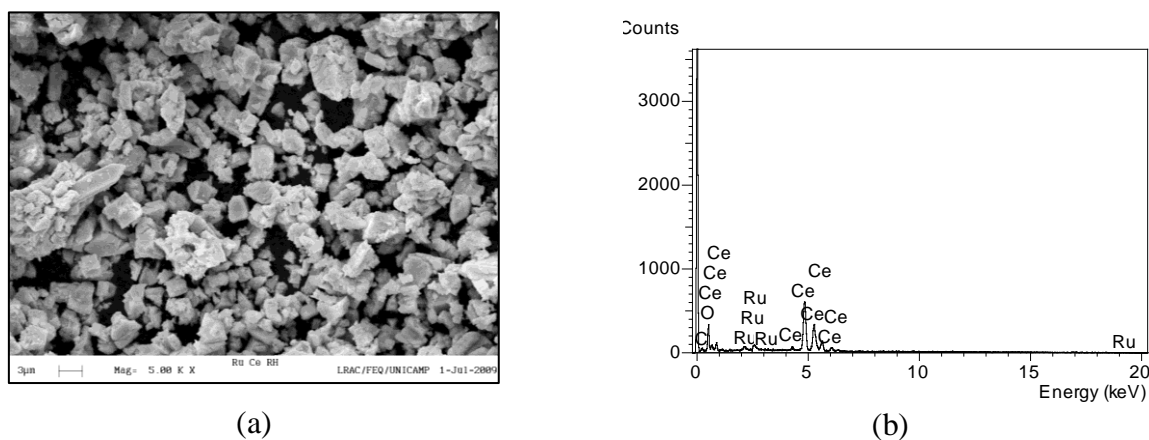


Figura 3.4 – Catalisador Ru/CeO₂-IH: (a) Micrografia e (b) Mapeamento de área

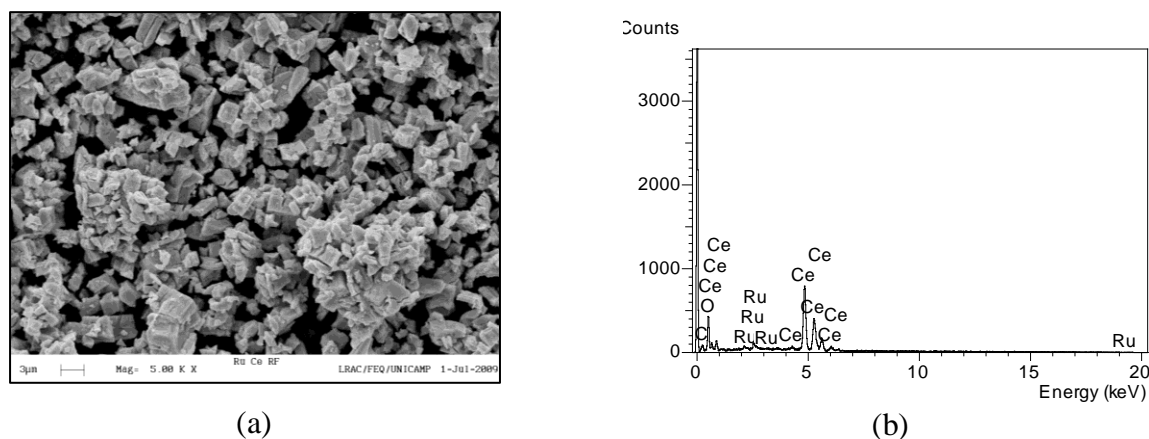


Figura 3.5 – Catalisador Ru/CeO₂-UF: (a) Micrografia e (b) Mapeamento de área

Para efeito de comparação, as Figuras 3.4a e 3.5a possuem a mesma ampliação de 5.000 vezes. No caso destes catalisadores suportados em céria, as partículas são relativamente menores que para os catalisadores suportados em Al_2O_3 . Portanto, a aproximação adotada para os catalisadores suportados em alumina (2.000 vezes) resultou em micrografias com pouca clareza.

Comparando-se as Figuras 3.4a e 3.5a, pode-se observar que ambas possuem o mesmo padrão de partículas amorfas com tamanhos próximos entre si. Os mapeamentos também são muito semelhantes. Ao contrário do que pode ser observado nas Figuras 3.2a e 3.3a, não há formação de grânulos na superfície do catalisador preparado por impregnação úmida.

Pelo exposto, os resultados da microscopia eletrônica de varredura permitiram constatar pequenas diferenças na morfologia dos catalisadores, em razão das diferentes técnicas de preparação empregadas. No entanto, tais diferenças morfológicas provavelmente terão pequena influência sobre o desempenho dos catalisadores.

3.1.2 – Composição química dos sólidos

A composição química dos suportes e catalisadores foi determinada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à técnica de fluorescência de raios-X (MEV+EDX). Esta técnica permite realizar uma análise qualitativa e semi-quantitativa da amostra, sendo os resultados obtidos expressos na forma de frações mássicas de cada elemento presente no sólido analisado.

Deve-se observar que esta técnica pode conter erros significativos em termos absolutos que podem ser devidos à não-homogeneidade da amostra analisada. No entanto, em termos relativos, os resultados destas análises podem ser utilizados para uma comparação confiável entre os diferentes catalisadores estudados.

A Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos por EDX para a composição dos catalisadores de Ru suportados em alumina e céria, preparados por impregnação incipiente com redução pelo hidrogênio, ou impregnação úmida com redução pelo formaldeído. Os suportes também foram analisados, como forma de referência para os resultados dos catalisadores preparados pelos dois métodos de impregnação.

Tabela 3.2 – Composição química elementar para suportes e catalisadores

Sólido	Teor mássico (%)				Razão atômica			
	Al	Ce	O	Ru	Al/O	Ce/O	Ru/Al	Ru/Ce
Al ₂ O ₃	50	-	50	-	0,59	-	-	-
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	43	-	53	3,6	0,48	-	0,02	-
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	42	-	52	5,8	0,49	-	0,04	-
CeO ₂	-	84	16	-	-	0,60	-	-
Ru/CeO ₂ -IH	-	78	17	4,4	-	0,51	-	0,08
Ru/CeO ₂ -UF	-	73	23	4,6	-	0,36	-	0,09

Com relação à quantidade de rutênio nos catalisadores de Ru/Al₂O₃, observa-se que o teor de metal está próximo ao teor nominal (5 %), levando-se em consideração a precisão semi-quantitativa do método. Contudo, verifica-se que a quantidade de rutênio no caso do catalisador Ru/Al₂O₃-UF é ligeiramente maior, o que pode indicar que o método de impregnação úmida com redução por formaldeído proporciona uma incorporação mais eficiente do metal. Esta consideração foi feita por BU et al. (2007), utilizando a microscopia de transmissão como técnica comprobatória. Verifica-se ainda que o teor mássico de rutênio para catalisadores de Ru/CeO₂ também apresentou-se próximo do nominal. Porém, para estes catalisadores, o teor de metal pouco difere com relação ao método de preparação.

Os resultados revelam que as razões atômicas Al/O nas amostras são relativamente próximas. O suporte Al₂O₃ apresenta razão Al/O mais próxima da razão atômica teórica para este óxido (0,67), enquanto que, para os catalisadores suportados em alumina, principal componente dos mesmos (cerca de 95 %), as razões atômicas foram menores.

Com relação às amostras de céria, observa-se que o catalisador de Ru/CeO₂-IH apresenta a razão atômica Ce/O mais próxima da teórica (0,50) para o CeO₂. O suporte CeO₂ apresenta uma razão atômica Ce/O ligeiramente maior que a teórica, enquanto que a amostra Ru/CeO₂-UF apresenta uma razão atômica Ce/O sensivelmente menor que a teórica. Estes resultados podem ser explicados tendo-se em vista a natureza do suporte CeO₂. Sabe-se que a céria atua como captor de oxigênio do meio e, portanto, um aumento

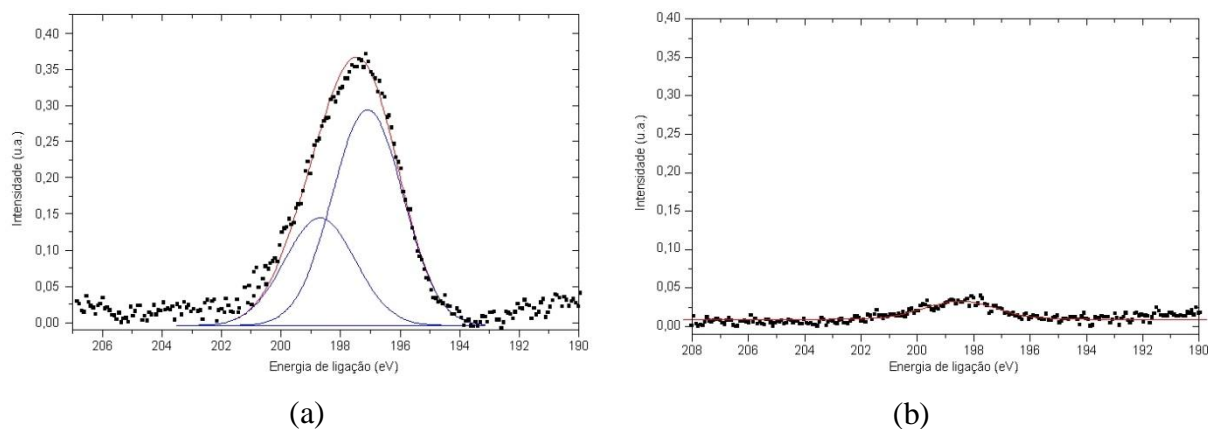
da quantidade de O no catalisador Ru/CeO₂-UF pode ocorrer. Particularmente no caso do catalisador Ru/CeO₂-UF, a preparação ocorre em meio aquoso, no qual estão presentes substâncias como NaOH, H₂CO e principalmente Ru(OH)₃, que contém oxigênio. Mesmo que a amostra seja seca, a céria pode incorporar este oxigênio e, como não há tratamento térmico nesta preparação, o oxigênio fica retido. No catalisador Ru/CeO₂-IH, o teor mássico de O é menor que no catalisador Ru/CeO₂-UF, fato que pode ser explicado pela presença de um tratamento térmico (redução por H₂ a 300 °C) que eliminaria o oxigênio capturado pela céria. Ainda que para os catalisadores Ru/CeO₂-IH e Ru/CeO₂-UF a diferença entre as frações mássicas de rutênio seja pequena, esta observação corrobora a suposição de que o método de impregnação úmida é eficiente.

Os resultados obtidos por EDX revelaram a ausência do cloro em todos os catalisadores analisados. Pode-se especular que o tratamento térmico aplicado aos catalisadores Ru/Al₂O₃-IH e Ru/CeO₂-IH foi eficiente para a remoção quase completa do cloro residual, tornando muito difícil sua detecção através do EDX. Por outro lado, uma das etapas do método de preparação via impregnação úmida, através do qual foram obtidos os catalisadores Ru/Al₂O₃-UF e Ru/CeO₂-UF, envolve a lavagem do catalisador com água deionizada, de modo a remover todo o cloro residual. Assim, não se esperava obter quantidades significativas de cloro nestes sólidos.

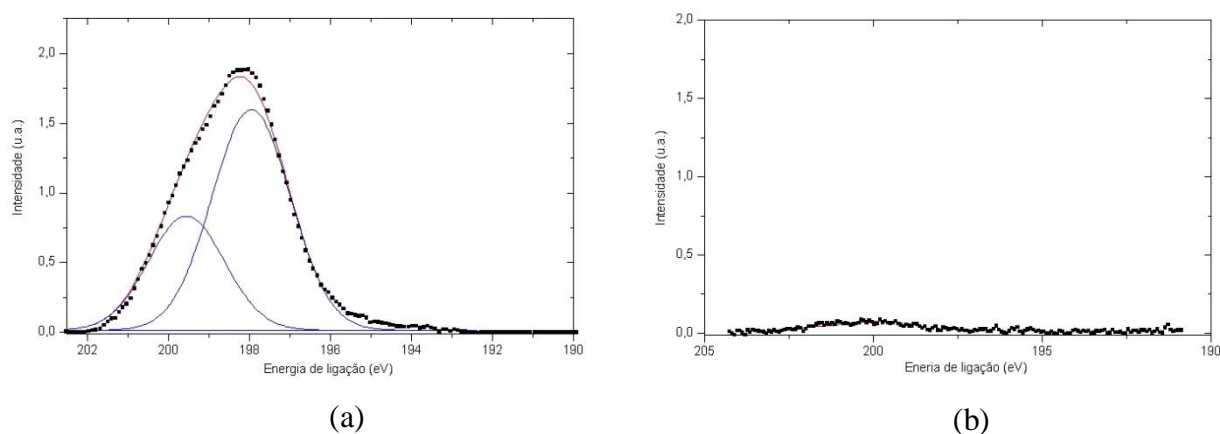
O cloro residual na superfície de catalisadores de rutênio para a reação de hidrogenação parcial do benzeno vem sendo alvo de diversos estudos. Alguns defendem que a presença de cloro aumenta o rendimento de cicloexeno, pois torna o catalisador mais hidrofílico. Além disso, há estudos cujos resultados indicam que o cloro residual diminui a taxa da reação, o que torna o processo menos viável industrialmente.

Como forma de avaliar a quantidade de cloro residual nos catalisadores, não observado através da técnica de EDX, os mesmos sólidos foram submetidos à análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Esta técnica se baseia na energia de ligações entre os átomos para determinar o tipo destas ligações, sendo uma técnica direcionada exclusivamente para a análise da superfície dos sólidos.

Na Figura 3.6 são apresentados os espectros de XPS do cloro presente nos catalisadores Ru/Al₂O₃-IH e Ru/Al₂O₃-UF. Na Figura 3.7 são apresentados esses espectros para os catalisadores Ru/CeO₂-IH e Ru/CeO₂-UF.



**Figura 3.6 – Espectros de XPS do Cl 2p em: (a) Ru/Al₂O₃-IH e
(b) Ru/Al₂O₃-UF**



**Figura 3.7 – Espectros de XPS do Cl 2p em: (a) Ru/CeO₂-IH e
(b) Ru/CeO₂-UF**

A análise dos espectros apresentados nas Figuras 3.6 e 3.7 revela que o teor de cloro residual na superfície dos catalisadores Ru/Al₂O₃-UF e Ru/CeO₂-UF é muito menor com relação aos catalisadores Ru/Al₂O₃-IH e Ru/CeO₂-IH. Em contrapartida, para os catalisadores preparados por impregnação incipiente, o tratamento de redução sob fluxo de hidrogênio não foi capaz de remover todo o cloro, remanescente do sal precursor, da superfície desses catalisadores. Pode-se concluir, portanto, que o método utilizado para a impregnação úmida, com redução por formaldeído, é mais eficiente para a remoção do cloro residual, em comparação à redução por H₂ na impregnação incipiente. A comparação

da retenção de cloro entre os dois suportes utilizados (Al_2O_3 e CeO_2) permite concluir que o catalisador suportado em céria preparado por impregnação incipiente ($\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-IH}$) retém uma maior quantidade de cloro que o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$, uma vez que o sinal desse elemento no espectro é mais intenso.

Para efeitos da determinação da natureza das principais espécies presentes nos sólidos, as energias de ligação de referência para os elementos presentes em alguns compostos são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Energias de ligação de referência* para os elementos das prováveis espécies presentes nos sólidos estudados

Espécie	Elemento	Energia de ligação (eV)
Ru^0	Ru	280,0
RuO_2	Ru	280,7
RuO_3	Ru	282,3
RuCl_3	Ru	281,8
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al	74,1 e 75,0
Al_2O_3	O	530,6 e 532,2
Ce^0	Ce	884,2
CeO_2	Ce	881,7 e 882,1
CeO_2	O	529,0
CeH_3	Ce	885,8
-OH	O	531,5

*Fontes: www.lasurface.com e srdata.nist.gov/XPS

Analisando-se as energias de ligação obtidas para os catalisadores estudados (Tabela 3.4), observa-se que o rutênio pode estar presente tanto na forma metálica quanto na forma de óxidos (RuO_2 e RuO_3). No catalisador $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UF}$, a forma do rutênio é provavelmente óxido ou hidróxido de rutênio, o que pode indicar que o formaldeído é um agente redutor fraco que não reduz completamente o metal. Tem-se ainda que a céria é um óxido redutível, o que pode levar a uma oxidação do rutênio. Com relação aos demais catalisadores, pelo

fato de terem sido submetidos a tratamentos de redução, é mais provável que a maior parte do rutênio se encontre na forma metálica.

Tabela 3.4 – Energias de ligação obtidas para os elementos nos sólidos estudados

Sólido	Energia de ligação (eV)				
	Ru 3p ^{3/2}	Cl 2p	Al 2p	Ce 3d ^{5/2}	O 1s
Al ₂ O ₃	-	-	74,1	-	530,4 e 532,2
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	280,3	197,1	74,0	-	530,6
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	280,4	198,1	75,0	-	530,1 e 531,5
CeO ₂	-	-	-	881,1 e 884,5	528,7 e 530,5
Ru/CeO ₂ -IH	280,3	198,0	-	882,4 e 885,7	529,6 e 531,9
Ru/CeO ₂ -UF	282,8	199,5	-	884,0	531,6 e 534,2

A alumina presente no suporte e na superfície dos catalisadores Ru/Al₂O₃ foi corretamente identificada como sendo da fase α -Al₂O₃, através das energias de ligação do alumínio e do oxigênio. Na superfície dos catalisadores Ru/Al₂O₃-UF e Ru/CeO₂-UF, a energia de ligação do oxigênio (531,5 eV) revela a presença de grupos hidroxila. Este resultado é coerente, considerando-se a reação de acerto de pH com NaOH, que é parte do procedimento de impregnação úmida. Nesta reação (3.1), o sódio do NaOH capta os íons Cl⁻, resultando em hidróxido de rutênio e cloreto de sódio.



O hidróxido de rutênio precipita sobre os suportes e a presença da hidroxila na superfície do catalisador resultaria da ocorrência desta reação. Nos catalisadores Ru/Al₂O₃-IH e Ru/CeO₂-IH, as energias de ligação para o oxigênio revelam apenas a presença desse elemento no suporte.

As razões atômicas de superfície, entre os elementos presentes nos catalisadores analisados, foram calculadas a partir dos espectros obtidos por XPS e são apresentadas na Tabela 3.5.

Através da Tabela 3.5, pode-se observar que a razão Al/O na Al₂O₃ é relativamente próxima ao teórico (0,67). Em contrapartida, verifica-se que a razão Ce/O na CeO₂ é muito

menor que o teórico (0,50). Tem-se, portanto, que há muito mais Al do que Ce na superfície dos respectivos suportes.

Tabela 3.5 – Razões atômicas entre elementos presentes na superfície dos sólidos

Sólido	Razão atômica				
	Al/O	Ce/O	Cl/Ru	Ru/Al	Ru/Ce
Al ₂ O ₃	0,85	-	-	-	-
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	1,2	-	0,89	0,03	-
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	1,3	-	0,11	0,04	-
CeO ₂	-	0,12	-	-	-
Ru/CeO ₂ -IH	-	0,14	0,86	-	0,33
Ru/CeO ₂ -UF	-	0,08	0,36	-	0,82

As razões atômicas Cl/Ru de superfície revelam que os catalisadores preparados por impregnação úmida (Ru/Al₂O₃-UF e Ru/CeO₂-UF) apresentam menor teor de cloro na superfície, em relação àqueles preparados por impregnação incipiente (Ru/Al₂O₃-IH e Ru/CeO₂-IH). Esta redução no teor de cloro pode ter efeitos significativos na reação de hidrogenação parcial do benzeno.

As razões atômicas Ru/Al são muito próximas entre si, indicando que o método de preparação praticamente não influencia o teor de rutênio na superfície. Por outro lado, as razões atômicas de Ru/Ce são díspares, indicando que, no caso da CeO₂, o método de impregnação pode ter influência sobre a distribuição do rutênio na superfície do catalisador. Nota-se ainda que os valores das razões atômicas Ru/Ce são muito maiores que os obtidos para as razões Ru/Al, embora todos os catalisadores apresentem a mesma carga metálica. De acordo com SILVA (2007), essa diferença pode ser devida ao fato de que para o cálculo do número de átomos dos elementos presentes na amostra, estão envolvidas variáveis como a área dos espectros obtidos e o fator de sessão de choque, que é característico de cada elemento químico. Uma vez que os elementos Ce e Al apresentam fatores de sessão de choque de ordem de grandeza consideravelmente diferentes, uma comparação direta entre o número de átomos dos mesmos é, em geral, pouco confiável.

Em uma comparação entre as razões atômicas de Ru/Al e Ru/Ce obtidas por EDX e XPS (Tabelas 3.2 e 3.5), observa-se que os valores para os catalisadores suportados em

alumina são bastante próximos, pouco diferindo entre si, o que pode indicar uma adsorção uniforme no suporte. Porém, para os catalisadores suportados em céria, nota-se que os valores de Ru/Ce obtidos por EDX apresentam valores cerca de dez vezes menores que os mesmos valores de Ru/Ce obtidos por XPS, resultado também encontrado por SILVA (2007).

3.1.3 – Estudo da formação das fases ativas

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) permite estudar a formação das fases ativas dos catalisadores. Esta formação é caracterizada pelo consumo de hidrogênio correspondente à redução do metal que compõe o catalisador. O consumo de hidrogênio é um parâmetro que indica se o catalisador é facilmente redutível e em qual temperatura ocorre a formação da fase ativa.

Neste estudo, foram analisados os catalisadores preparados por impregnação incipiente e por impregnação úmida. Os primeiros foram reduzidos por fluxo de hidrogênio a 573 K durante três horas, segundo recomendado por ZONETTI (2003). Em contrapartida, os catalisadores preparados por impregnação úmida foram reduzidos em suspensão aquosa, através da adição de formaldeído ao meio. Este procedimento é descrito por SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) e ROTH et al. (2001). Como referência, para efeitos de comparação, os catalisadores não reduzidos, preparados por ambos os métodos mencionados também foram submetidos à análise de TPR.

A Figura 3.8 apresenta os perfis de TPR para os catalisadores suportados em alumina. O catalisador Ru/Al₂O₃-INR foi preparado por impregnação incipiente e não foi reduzido por H₂. O catalisador Ru/Al₂O₃-UNR foi preparado por impregnação úmida e não foi submetido à redução por formaldeído.

Analisando-se a Figura 3.8, é possível observar que o catalisador Ru/Al₂O₃-INR (Figura 3.8a) possui um pico principal de consumo de hidrogênio em aproximadamente 397 K, além de um ombro em torno de 378 K. Segundo ZONETTI (2003), estes picos podem corresponder à redução de duas formas de cloreto de rutênio. O pico principal pode estar relacionado à redução do RuCl₃ em forte interação com o suporte, enquanto que o ombro pode corresponder à redução do RuCl₃ em fraca interação com o suporte.

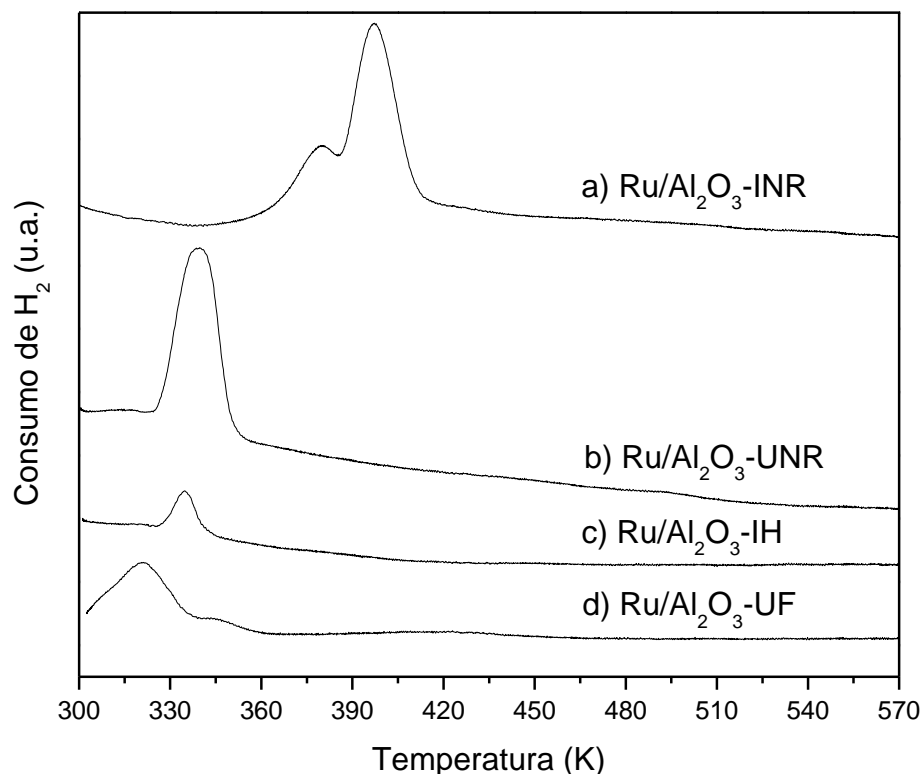


Figura 3.8 – Perfis de TPR para os catalisadores suportados em alumina

Em comparação com o catalisador Ru/Al₂O₃-UNR (Figura 3.8b), observa-se que este apresenta temperatura de redução significativamente mais baixa, por volta de 340 K. Este fato pode ser devido, em parte, à ausência de espécies cloradas de rutênio na superfície do catalisador Ru/Al₂O₃-UNR. De acordo com o procedimento experimental de impregnação úmida, neste catalisador não reduzido o rutênio está na forma de hidróxido. Assim sendo, o hidróxido de rutênio seria de mais fácil remoção pelo hidrogênio, em comparação ao precursor RuCl₃.

Quanto aos catalisadores que já passaram pelo processo de redução (Ru/Al₂O₃-IH e Ru/Al₂O₃-UF), observa-se que ainda há um pequeno consumo de hidrogênio, levando a crer que estes catalisadores não estavam totalmente reduzidos ou que se oxidaram pela exposição ao ar. Para o caso do catalisador Ru/Al₂O₃-IH (Figura 3.8c), sabe-se que sua exposição ao ar acarreta na oxidação parcial do rutênio metálico (ZONETTI, 2003). Esta oxidação do metal pelo ar é relativamente baixa e, como pode ser visto na Figura 3.8, uma quantidade muito pequena de hidrogênio é necessária para reduzi-lo novamente. Observa-se ainda que o pico de consumo de hidrogênio neste caso está em 334 K, muito abaixo do

pico de consumo do mesmo catalisador não reduzido (397 K). Já no caso do catalisador Ru/Al₂O₃-UF (Figura 3.8d), o consumo de hidrogênio também é menor que o correspondente sólido não reduzido, e a temperatura onde se localiza o pico é aproximadamente 320 K. É possível que o contato com o ar atmosférico tenha oxidado parcialmente o rutênio, assim como ocorre com o catalisador Ru/Al₂O₃-IH. Outra explicação pode ser feita considerando-se que o formaldeído não reduz completamente todo o rutênio presente no catalisador.

De um modo geral, pode-se concluir que os catalisadores preparados por impregnação úmida são mais facilmente redutíveis, dado que a temperatura em que ocorre a redução é significativamente menor para estes materiais.

A Figura 3.9 apresenta os perfis de TPR para os catalisadores suportados em céria. Assim como no caso dos catalisadores suportados em alumina, o índice NR se refere a não realização de procedimentos de redução nos catalisadores.

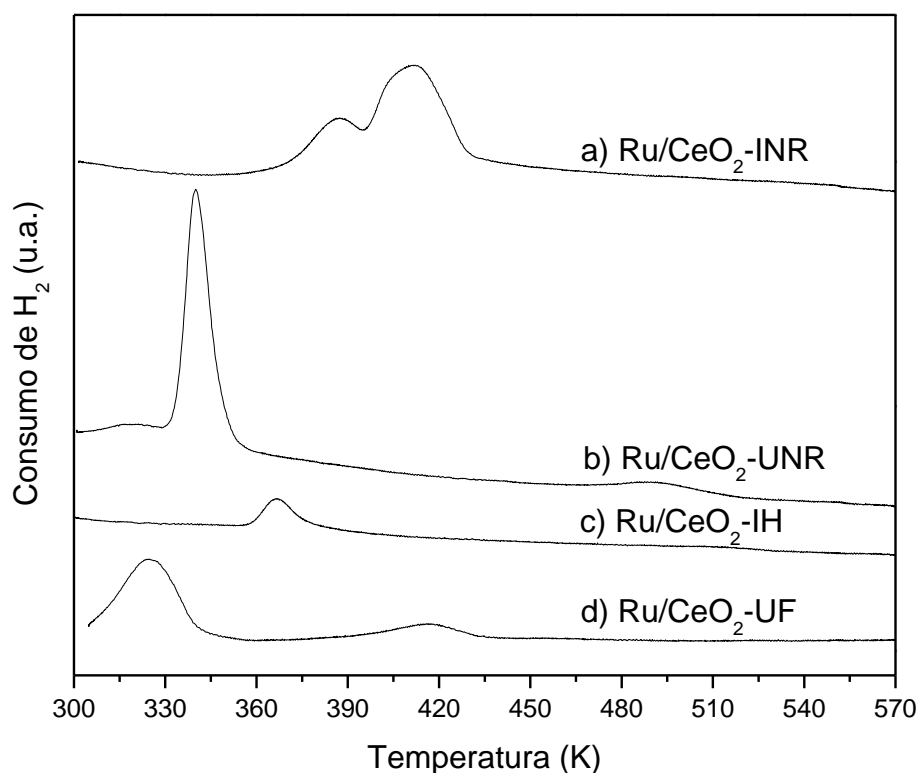


Figura 3.9 – Perfis de TPR para os catalisadores suportados em céria

A análise da Figura 3.9 permite verificar que os comportamentos dos catalisadores suportados em céria são semelhantes àqueles dos catalisadores suportados em alumina. O

catalisador Ru/CeO₂-INR (Figura 3.9a) apresenta um pico principal de consumo de hidrogênio em 410 K, com um ombro em 386 K. Este fato pode ser explicado pela interação do cloreto de rutênio com o suporte, como no caso da alumina. As temperaturas mais elevadas para os picos de consumo de H₂ se devem à interação entre o metal e o suporte, efeitos muito mais pronunciados no caso do rutênio suportado em céria.

Observa-se que o perfil de consumo de hidrogênio para o catalisador Ru/CeO₂-UNR (Figura 3.9b) apresenta um pico estreito, em comparação com o catalisador não reduzido preparado por impregnação incipiente (Figura 3.9a). Este fato indica que a redução deste catalisador se dá em uma faixa estreita de temperatura, revelando uma redução mais fácil e rápida do Ru. A temperatura do pico do consumo de hidrogênio é aproximadamente 340 K, a mesma observada para o catalisador Ru/Al₂O₃-UNR (Figura 3.8b). No caso de catalisadores preparados por impregnação úmida, o rutênio se encontra provavelmente na forma de Ru(OH)₃, enquanto que catalisadores preparados por impregnação incipiente apresentam o metal na forma de RuCl₃. Assim, pode-se observar que, independentemente do suporte utilizado, o hidróxido de rutênio é muito mais facilmente reduzido que o cloreto de rutênio.

Com relação ao catalisador Ru/CeO₂-IH (Figura 3.9c), observa-se um pequeno pico de consumo de H₂, indicando que o metal pode ter sofrido uma leve oxidação após o tratamento térmico, o que pode estar relacionado com a exposição ao ar atmosférico durante a manipulação da amostra. Como provavelmente grande parte do cloreto deve ter sido eliminada no tratamento prévio de redução, o consumo de hidrogênio é visivelmente menor neste caso, e a temperatura de redução do metal também diminui, apresentando um pequeno pico de consumo de H₂ em 367 K. Porém, em uma comparação com o catalisador Ru/Al₂O₃-IH, o catalisador suportado em céria apresenta uma maior temperatura de redução, indicando que a redução neste suporte é mais difícil.

Já no caso do catalisador Ru/CeO₂-UF (Figura 3.9d), observa-se que a temperatura do pico de redução diminuiu para 325 K, próxima à temperatura de redução do catalisador Ru/Al₂O₃-UF (320 K). Esta observação permite concluir que os catalisadores Ru/CeO₂-UF e Ru/Al₂O₃-UF, preparados por impregnação úmida, possuem comportamentos semelhantes, que podem ser explicados considerando-se esse método de preparação, que

visa eliminar o cloro e promover uma redução mais fácil do Ru, melhorando, assim, a dispersão do metal na superfície do suporte.

O consumo de hidrogênio obtido experimentalmente foi calculado a partir da área dos picos de consumo para cada catalisador. Estes valores estão reunidos na Tabela 3.6. Para o cálculo da massa de rutênio presente na amostra foi considerado o teor nominal de rutênio (5 % em massa).

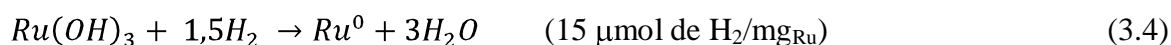
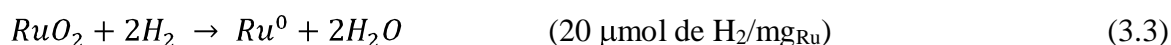
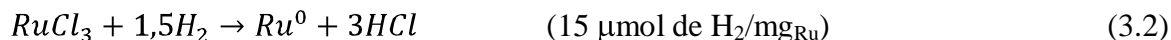
Tabela 3.6 – Consumo de H₂ a partir dos perfis de TPR dos catalisadores

Catalisador	N _{H2} (μmol)	m _{Ru} (mg)	N _{H2} /m _{Ru} total (μmol/mg _{Ru})
Ru/Al ₂ O ₃ -INR	41	2,5	16
Ru/Al ₂ O ₃ -UNR	23	2,6	8,9
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	3,0	2,6	1,2
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	11	2,5	4,5
Ru/CeO ₂ -INR	50	2,6	19
Ru/CeO ₂ -UNR	26	2,6	10
Ru/CeO ₂ -IH	4,9	2,6	1,8
Ru/CeO ₂ -UF	25	2,7	9,1

N_{H2}: número de moles de H₂ nas CNTP

m_{Ru}: massa de rutênio presente na amostra

O consumo de hidrogênio para a redução do rutênio pode ser devido às espécies cloradas, óxidas ou na forma de hidróxido na superfície do sólido. Para a identificação da ocorrência de cada espécie, são apresentadas as Equações 3.2 a 3.4, que contemplam as reações e os respectivos consumos estequiométricos para a completa redução das espécies de Ru.



Os resultados da Tabela 3.6 mostram que o consumo de hidrogênio obtido para o catalisador Ru/Al₂O₃-INR (16 μmol de H₂/mg_{Ru}) está muito próximo ao valor

estequiométrico para a redução completa do RuCl_3 . Em contrapartida, o catalisador $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-UNR}$ apresenta consumo de hidrogênio ($8,9 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$) inferior ao necessário para reduzir completamente o Ru(OH)_3 . Essa quantidade de hidrogênio é cerca da metade daquela necessária para reduzir o catalisador preparado por impregnação incipiente $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-INR}$. Pode-se supor que haja uma mistura de óxidos e hidróxidos de Ru resultantes da impregnação por via úmida, o que responderia por este baixo consumo de hidrogênio.

Com relação aos consumos de H_2 para os catalisadores $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$ ($1,2 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$) e $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$ ($4,5 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$), observam-se baixos valores, sendo o menor consumo para o catalisador preparado por impregnação incipiente. Este consumo de um catalisador já reduzido indica que o metal pode ter sofrido algum tipo de oxidação pelo ar atmosférico durante sua manipulação. No entanto, apenas uma pequena parte do metal deve ter sofrido oxidação, face aos baixos consumos de H_2 . A diferença entre os consumos para os catalisadores preparados por impregnação úmida e incipiente pode residir na possibilidade de que o metal se encontre mais disperso no catalisador $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$, ou seja, há mais rutênio na superfície, disponível para que o ar atmosférico o oxide. Pode-se ainda explicar este consumo pela redução incompleta do Ru(OH)_3 pelo uso do formaldeído durante a preparação, levando à formação de outras espécies de hidróxido de rutênio.

O resultado para o catalisador $\text{Ru/CeO}_2\text{-INR}$ ($19 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$) mostra que o consumo de hidrogênio é pouco maior que o calculado estequiometricamente para a redução completa do RuCl_3 ($15 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$). No caso da céria, o consumo maior de H_2 pode ser devido a uma redução do CeO_2 , catalisada pelo Ru, uma vez que se trata de um óxido redutível. Assim como no caso do catalisador suportado em alumina, o catalisador $\text{Ru/CeO}_2\text{-UNR}$ apresenta consumo de hidrogênio ($10 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$) abaixo do calculado estequiometricamente para a redução do Ru(OH)_3 . Cabe ressaltar que os dois catalisadores preparados por impregnação úmida e não reduzidos, $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-UNR}$ e $\text{Ru/CeO}_2\text{-UNR}$, apresentaram aproximadamente o mesmo consumo de hidrogênio, respectivamente $8,9 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$ e $10 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$.

Com relação aos catalisadores $\text{Ru/CeO}_2\text{-IH}$ e $\text{Ru/CeO}_2\text{-UF}$, nota-se uma importante discrepância entre os consumos de hidrogênio, respectivamente $1,8 \mu\text{mol de H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$ e

9,1 μmol de $\text{H}_2/\text{mg}_{\text{Ru}}$. No caso do catalisador $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-IH}$, é muito provável que haja uma pequena quantidade de metal que tenha sido oxidada pelo ar atmosférico. Já para o catalisador $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UF}$, pode-se supor também que parte do metal tenha sofrido oxidação ou mesmo que tenha ocorrido uma redução incompleta do rutênio. Contudo, o maior consumo de hidrogênio pode ainda estar relacionado à redução do formaldeído utilizado na impregnação úmida, e que não é completamente eliminado do catalisador pela lavagem seguida pela secagem.

Pode-se concluir, portanto, que a preparação de catalisadores de rutênio suportados em Al_2O_3 ou CeO_2 , através da técnica de impregnação úmida, leva à obtenção de sólidos mais facilmente redutíveis por H_2 , demandando menor temperatura para a redução.

3.2 – Desempenhos catalíticos na hidrogenação do benzeno

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos para os desempenhos catalíticos dos sólidos na reação de hidrogenação do benzeno em fase líquida. Tais testes catalíticos têm por objetivo estudar o comportamento dos catalisadores preparados pelos dois métodos de impregnação já mencionados, bem como avaliar a influência da incorporação de aditivos e solventes ao meio reacional, visando o aumento do rendimento de cicloexeno.

Para atingir estes objetivos, são avaliados os parâmetros cinéticos k_1 , k_2 e k_3 e suas relações α e β , definidos no Capítulo 2. Pode-se, assim, observar a relação entre as produções de cicloexano e cicloexeno, uma vez que a hidrogenação do benzeno ocorre tanto em série, com a formação do cicloexeno como intermediário, como em paralelo, com a formação direta de cicloexano.

Os diferentes métodos de preparação empregados e a adição de substâncias ao meio reacional visam minimizar os parâmetros α e β , que exprimem, respectivamente, a formação de cicloexano por meio da hidrogenação do cicloexeno e por hidrogenação direta do benzeno. Os sistemas (catalisador e meio reacional) que levam aos menores valores para α e β são aqueles em que o rendimento de cicloexeno é maior.

Um meio reacional que favorece a obtenção de maiores rendimentos de cicloexeno é aquele que possui a característica de afastar o cicloexeno formado da superfície do

catalisador, de modo a evitar sua posterior hidrogenação. Neste intuito, a hidrofiliabilidade do sistema é freqüentemente citada como parâmetro fundamental, uma vez que a solubilidade do cicloexeno em água é muito baixa. Portanto, para a obtenção de elevados rendimentos de cicloexeno, além de o catalisador ser seletivo para o produto de interesse, o meio reacional deve ser tal que permita ao cicloexeno formado se afastar da superfície do catalisador, transpor a camada aquosa que o envolve e alcançar a fase orgânica, sem que ocorra nova hidrogenação.

Cabe observar que, por se tratar de uma reação consecutiva, a seletividade inicial, apresentada ao longo deste Capítulo, corresponde à máxima seletividade obtida ao longo da reação. Isto porque a taxa de hidrogenação do cicloexeno é mínima no início da reação, uma vez que, neste instante, a concentração do intermediário é nula.

3.2.1 – Efeitos do método de impregnação

De modo a avaliar a influência do método de impregnação sobre as propriedades catalíticas, os catalisadores preparados pelos métodos de impregnação incipiente com redução por hidrogênio e impregnação úmida com redução por formaldeído, foram utilizados na reação de hidrogenação do benzeno.

A Figura 3.10 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno ao longo da reação (conversão de benzeno) para os catalisadores preparados.

Como se pode observar, o catalisador Ru/Al₂O₃-UF, preparado por impregnação úmida, é o que conduz aos maiores rendimentos de cicloexeno para conversões de até cerca de 70 %. No entanto, nota-se que o rendimento máximo para este catalisador (5 %) ocorre quando a conversão de benzeno é próxima a 40 %. Por outro lado, o catalisador Ru/Al₂O₃-IH, preparado por impregnação incipiente, apresenta um rendimento máximo de cicloexeno de 3,8 %, para uma conversão de benzeno de aproximadamente 70 %. Estes resultados demonstram que há uma forte influência do método de preparação no desempenho dos catalisadores suportados em alumina.

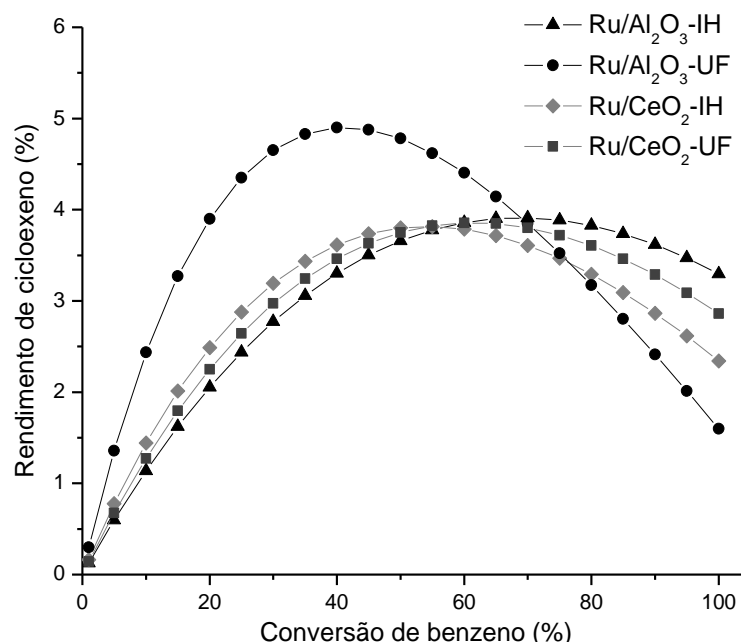


Figura 3.10 – Efeitos do método de impregnação sobre o rendimento de cicloexeno

Em contrapartida, observando-se os resultados para os catalisadores suportados em céria, nota-se que ambos possuem comportamentos semelhantes, com rendimentos máximos de cicloexeno próximos entre si (cerca de 4,0 %), e isto para conversões de benzeno relativamente próximas (55 % para o catalisador Ru/CeO₂-IH e 60 % para o catalisador Ru/CeO₂-UF).

Uma das principais diferenças entre os catalisadores preparados por impregnação incipiente ou impregnação úmida é o teor de cloro residual. Através de análises de XPS, observou-se que os catalisadores preparados por impregnação úmida e reduzidos com formaldeído possuem pouco cloro residual. Já os catalisadores preparados por impregnação incipiente e reduzidos por hidrogênio, apresentam um teor significativo de cloro em suas superfícies. O cloro residual tem sido objeto de diversos estudos na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Não há, porém, um consenso entre as pesquisas sobre a influência da presença de cloro no catalisador. SILVA (2007) estudou o papel do cloro na reação de hidrogenação parcial do benzeno, concluindo que o cloro residual, presente em catalisadores de rutênio suportados em alumina, promove um aumento no rendimento de cicloexeno. Porém, ao adicionar TiCl₃ no meio reacional, a autora observou uma redução na atividade catalítica. Com relação aos catalisadores de rutênio suportados em céria,

SILVA (2007) observou que o cloro tem pequena influência no desempenho catalítico. No entanto, para esse catalisador, o aditivo TiCl_3 conduziu ao melhor resultado geral.

No presente estudo, o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$ apresentou rendimentos de cicloexeno maiores que os obtidos para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$, cujo teor de cloro na superfície é significativamente maior. O cloro residual pode ocupar sítios ativos, atuando como um inibidor e, portanto, diminuindo a taxa da reação. Assim sendo, espera-se que a velocidade inicial da reação seja sensivelmente diferente para tais catalisadores. Com relação aos catalisadores $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-IH}$ e $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UF}$, pode-se notar que o cloro residual não exerce influência sobre o desempenho catalítico, o que está de acordo com os resultados de SILVA (2007).

A Tabela 3.7 apresenta os valores de taxa inicial da reação (V_0), seletividade inicial de cicloexeno (S_0), rendimento máximo de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$) e conversão de benzeno quando o rendimento de cicloexeno é máximo ($X_{\text{máx}}$), obtidos para os catalisadores estudados.

Tabela 3.7 – Desempenho dos catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ru/CeO_2

Catalisador	V_0^*	S_0 (%)	$R_{\text{máx}}$ (%)	$X_{\text{máx}}$ (%)
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$	0,54	13	3,8	70
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$	4,56	30	5,0	40
$\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-IH}$	3,33	17	3,8	55
$\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UF}$	2,08	14	4,0	60

* V_0 em $(\text{mol}_{\text{benz}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$

Conforme se observa na Tabela 3.7, a taxa inicial da reação é cerca de oito vezes maior para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$, em comparação com o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$. Este resultado pode ser em parte devido à presença de cloro na superfície do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$. No entanto, uma maior dispersão do Ru no catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$ pode ser a principal causa da maior atividade. Ainda com relação à taxa inicial da reação, é possível notar que os valores de V_0 são próximos para os catalisadores suportados em céria, $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-IH}$ e $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UF}$, o que leva a concluir que o método de preparação e o cloro residual não influenciam o comportamento destes catalisadores.

A seletividade inicial de cicloexeno permite verificar a tendência de cada catalisador para a produção de cicloexeno, em detrimento da formação de cicloexano. O catalisador Ru/Al₂O₃-UF apresenta o maior valor de S_0 e o maior rendimento de cicloexeno, apesar de uma conversão no rendimento de cicloexeno máximo ($X_{máx}$) relativamente baixa. Isso significa que maiores quantidades de benzeno serão necessárias para a produção de cicloexeno, e que o reciclo do benzeno não reagido é indispensável à unidade de fabricação.

A Tabela 3.8 reúne os valores dos parâmetros k_1 , k_2 , k_3 , α e β obtidos para os catalisadores estudados. A expressão $k_2/(k_1+k_3)$, também presente na Tabela 3.8, representa a relação entre as taxas de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno.

Tabela 3.8 – Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com os catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂

Catalisador	$k_1 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	$k_3 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	$\alpha = k_2/k_1$	$\beta = k_3/k_1$	$k_2/(k_3+k_1)$
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	1,2	9,6	8,4	8,0	7,0	1,0
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	7,8	94	18	12	2,3	3,6
Ru/CeO ₂ -IH	5,3	64	27	12	5,0	2,0
Ru/CeO ₂ -UF	4,2	42	25	10	6,0	1,4

A relação entre as taxas de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno, representada pela razão entre o parâmetro k_2 e a soma entre k_1 e k_3 , oferece uma análise da reação de hidrogenação do cicloexeno, o que é indesejável. Desta forma, tem-se que quanto maior o valor desta relação, mais intensa será a hidrogenação do cicloexeno e pior será o desempenho do catalisador.

Através da Tabela 3.8, pode-se observar que o catalisador Ru/Al₂O₃-IH apresenta valores de α e razão de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno menores que os outros catalisadores. Em contrapartida, com relação ao rendimento de cicloexeno, este catalisador apresentou desempenho inferior ao catalisador Ru/Al₂O₃-UF. O resultado do catalisador Ru/Al₂O₃-IH apresentado na Tabela 3.8 se deve diretamente ao maior valor de $X_{máx}$, que, como pode ser visto na Tabela 3.7, é mais expressivo em comparação ao do catalisador Ru/Al₂O₃-UF. Este resultado, quanto ao valor de $X_{máx}$, pode estar relacionado com a taxa

inicial da reação, oito vezes menor para o catalisador Ru/Al₂O₃-IH. Assim, a reação é visivelmente mais lenta com Ru/Al₂O₃-IH, porém o rendimento máximo é alcançado em uma conversão mais eficiente para o processo, resultando em uma relação de custo e benefício.

Com relação ao catalisador Ru/Al₂O₃-UF, pode-se verificar que os parâmetros k_1 , k_2 e k_3 são significativamente maiores em comparação com os parâmetros calculados para o catalisador Ru/Al₂O₃-IH. É importante observar que a taxa de hidrogenação do cicloexeno (k_2) é muito elevada para o catalisador Ru/Al₂O₃-UF, fato que faz com que o desempenho deste catalisador quanto ao parâmetro α e também quanto à relação entre as taxas de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno seja pior. No entanto, um fato importante é que o parâmetro β deste catalisador é o menor entre os sólidos testados, o que indica que a hidrogenação direta do benzeno é inibida frente à hidrogenação parcial.

Os catalisadores Ru/CeO₂-IH e Ru/CeO₂-UF apresentam valores próximos entre si, com relação aos parâmetros relacionados na Tabela 3.8. A maior diferença entre estes catalisadores é o valor de k_2 , que impacta no valor de α e da razão de hidrogenação do benzeno e cicloexeno. Segundo estes critérios, o catalisador Ru/CeO₂-UF teria desempenho superior ao catalisador Ru/CeO₂-IH. No entanto, como se observa também na Figura 3.10 e Tabela 3.7, os catalisadores citados possuem comportamento análogo entre si, fato que permite concluir que o método de impregnação não influencia o desempenho destes catalisadores.

Desta análise inicial quanto à influência do método de impregnação sobre o desempenho dos catalisadores estudados, tem-se como conclusão que o catalisador Ru/Al₂O₃-UF apresentou um melhor desempenho, no que tange o rendimento de cicloexeno. É importante ressaltar que a taxa inicial de reação para este catalisador é a mais elevada entre todos os catalisadores testados, fato que contribui para a formação de cicloexano oriundo da hidrogenação do cicloexeno, devido à menor energia requerida para a hidrogenação completa. Um fato importante na análise deste catalisador é a supressão da indesejada reação de hidrogenação direta do benzeno. Esta característica do sólido pode ser creditada à preparação por impregnação úmida que pode levar a uma maior dispersão do metal na superfície do catalisador (maior atividade) aliado à eliminação do cloro residual e à redução por formaldeído à baixa temperatura.

3.2.2 – Efeitos do aditivo ZnSO_4 no meio reacional

Grande parte dos trabalhos que tratam da hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida sugerem a adição de ZnSO_4 ao meio reacional como forma de aumentar o rendimento de cicloexeno. No entanto, em um processo industrial, o ZnSO_4 pode ser levado às etapas de separação dos componentes, podendo ocasionar incrustação em refeedores e pratos de colunas de destilação, prejudicando sensivelmente a operação destes equipamentos.

Assim, realizaram-se alguns testes catalíticos com a adição de 0,15 g de ZnSO_4 ao meio reacional, com o objetivo de averiguar se o elevado rendimento proposto por outros estudos justificaria os problemas de incrustação nos equipamentos de separação.

A Figura 3.11 apresenta a evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação, para os catalisadores preparados por impregnação incipiente e reduzidos com hidrogênio, para o caso da presença e ausência de ZnSO_4 no meio reacional.

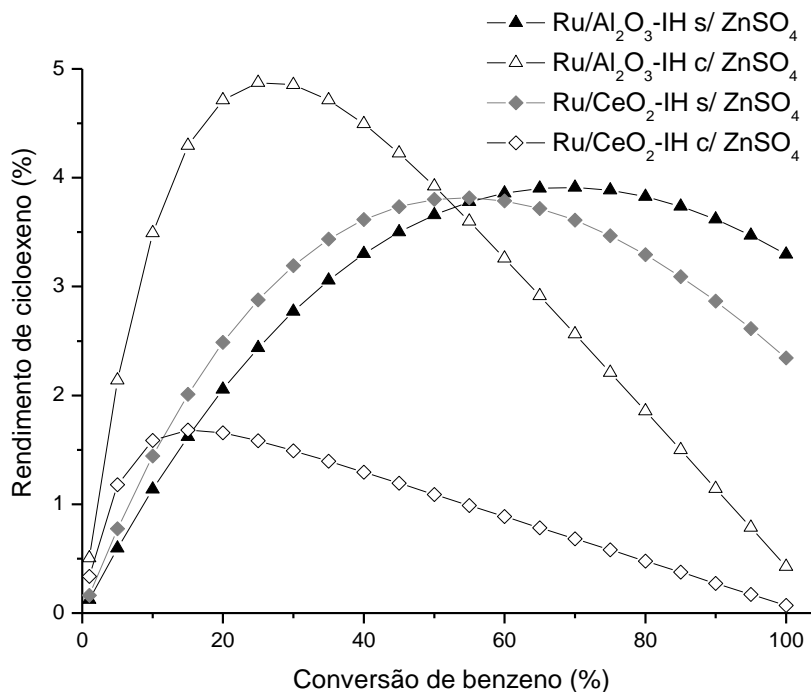


Figura 3.11 – Efeitos da adição de ZnSO_4 ao meio reacional para os catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$ e $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-IH}$

Observa-se, através da Figura 3.11, que os comportamentos dos catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$ e $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-IH}$ são opostos quando da presença do aditivo no meio reacional.

Com relação ao $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$, o rendimento de cicloexeno aumenta efetivamente com a adição do ZnSO_4 , porém o valor de $X_{\text{máx}}$ é reduzido significativamente. Já o rendimento de cicloexeno para o sistema com o catalisador suportado em céria, $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-IH}$, sofre uma redução expressiva, acompanhado por uma diminuição igualmente significativa do valor de $X_{\text{máx}}$. Estes resultados mostram uma forte perda de seletividade do catalisador de $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-IH}$ com a adição do ZnSO_4 .

A Figura 3.12 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação, para os catalisadores preparados por impregnação úmida e reduzidos com formaldeído, para o caso da presença e ausência de ZnSO_4 no meio reacional.

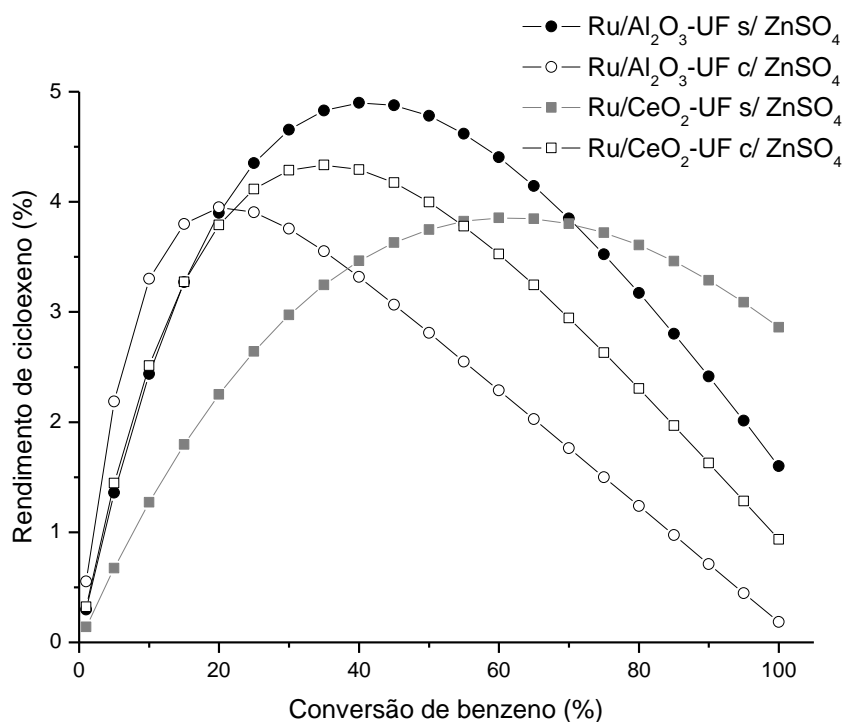


Figura 3.12 – Efeitos da adição de ZnSO_4 ao meio reacional para os catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$ e $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UF}$

Analisando-se a Figura 3.12, é possível observar que os comportamentos dos catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$ e $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UF}$ são opostos quando da adição de ZnSO_4 ao meio reacional. Neste caso, com relação ao $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$, o aditivo ZnSO_4 leva a uma diminuição do rendimento de cicloexeno e do valor de $X_{\text{máx}}$, contrariamente ao observado para $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$. Já para o catalisador $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UF}$, observa-se um aumento no

rendimento de cicloexeno, ao passo que o valor de $X_{\text{máx}}$ diminui, comportamento contrário ao observado para Ru/CeO₂-IH.

WANG et al. (2004) atribuem o emprego do aditivo ZnSO₄ a três principais efeitos. Primeiramente, os autores propõem que o cátion de zinco é quimissorvido na superfície do catalisador e, por este motivo, pode aumentar a hidrofiliabilidade do sólido. Uma segunda razão seria o bloqueio de sítios ativos, pela ação do zinco, que estariam disponíveis para a hidrogenação do cicloexeno. Por fim, os autores sugerem que a taxa da hidrogenação direta do benzeno pode ser diminuída pela formação de uma ligação entre o cátion de zinco e o cicloexeno. Conclui-se, portanto, que o efeito do aditivo ZnSO₄ depende da natureza do suporte e do método de impregnação do catalisador.

A Tabela 3.9 apresenta os valores de taxa inicial da reação (V_0), seletividade inicial de cicloexeno (S_0), rendimento máximo de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$) e conversão de benzeno quando o rendimento de cicloexeno é máximo ($X_{\text{máx}}$), obtidos para os catalisadores estudados na ausência e presença de ZnSO₄ no meio reacional.

Tabela 3.9 – Desempenho dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ com adição de ZnSO₄ ao meio reacional

Catalisador	V_0^*		S_0 (%)		$R_{\text{máx}}$ (%)		$X_{\text{máx}}$ (%)	
	sem ZnSO ₄	com ZnSO ₄	sem ZnSO ₄	com ZnSO ₄	sem ZnSO ₄	com ZnSO ₄	sem ZnSO ₄	com ZnSO ₄
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	0,54	3,3	13	53	3,8	5,0	70	25
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	4,6	12	30	59	5,0	4,0	40	20
Ru/CeO ₂ -IH	3,3	5,7	17	37	3,8	1,7	55	15
Ru/CeO ₂ -UF	2,1	3,5	14	33	4,0	4,3	60	35

* V_0 em (mol_{benz}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹)

Através da Tabela 3.9, é possível observar que a adição de ZnSO₄ ao meio promoveu um aumento na taxa inicial da reação e na seletividade inicial de cicloexeno para todos os catalisadores analisados. O aumento mais expressivo na taxa inicial da reação é observado para o catalisador Ru/Al₂O₃-UF, enquanto que o maior aumento de seletividade inicial de cicloexeno ocorre com o catalisador Ru/Al₂O₃-IH. De acordo com os $R_{\text{máx}}$ apresentados na

Tabela 3.9, os catalisadores de rutênio suportados em alumina e céria mostram efeitos muito diferentes, dependendo do método de preparação.

A Tabela 3.10 reúne os valores dos parâmetros k_1 , k_2 , k_3 , α e β obtidos com os catalisadores estudados em presença e ausência de ZnSO_4 . A expressão $k_2/(k_1+k_3)$ representa a relação entre as taxas de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno.

Tabela 3.10 – Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ru/CeO_2 com adição de ZnSO_4 no meio reacional

Catalisador	$k_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})		$k_2 \cdot 10^3$ (min^{-1})		$k_3 \cdot 10^3$ (min^{-1})		$\alpha = k_2/k_1$		$\beta = k_3/k_1$		$k_2/(k_3+k_1)$	
	sem ZnSO_4	com ZnSO_4	sem ZnSO_4	com ZnSO_4	sem ZnSO_4	com ZnSO_4	sem ZnSO_4	com ZnSO_4	sem ZnSO_4	com ZnSO_4	sem ZnSO_4	com ZnSO_4
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$	1,2	4,3	9,6	65	8,4	4,0	8,0	15	7,0	0,9	1,0	7,9
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$	7,8	12	94	232	18	8,0	12	20	2,3	0,7	3,6	12
$\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-IH}$	5,3	2,3	64	115	27	4,0	12	50	5,0	1,7	2,0	19
$\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UF}$	4,2	4,5	42	68	25	9,0	10	15	6,0	2,0	1,4	5,0

Analisando-se os resultados da Tabela 3.10, pode-se verificar que ao mesmo tempo em que a presença do ZnSO_4 aumenta os valores de k_1 e k_2 , diminui consideravelmente o valor de k_3 , o que significa que o aditivo inibe a reação de hidrogenação direta do benzeno. Deste modo, valores de β muito baixos são alcançados, o que é favorável à hidrogenação parcial do benzeno. Com relação ao valor de α , observa-se que a presença de ZnSO_4 promove um aumento significativo deste parâmetro, em razão do aumento de k_2 ser muito maior que o aumento de k_1 . Assim, o cicloexeno formado é rapidamente hidrogenado a cicloexano. Esta observação pode ser comprovada através da análise da relação entre as taxas de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno, cujos valores são maiores em presença do aditivo.

Conclui-se, portanto, que a presença de ZnSO_4 realmente leva a rendimentos de cicloexeno mais altos para catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IH}$ e $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UF}$, o que demonstra que os efeitos da adição de ZnSO_4 são devidos tanto à natureza do suporte quanto ao método de preparação dos catalisadores. Verifica-se que, na presença do aditivo, a taxa de reação da hidrogenação do cicloexeno é muito alta em comparação com a taxa de produção do

cicloexeno (α), o que indica que o aditivo não torna o meio mais seletivo para o cicloexeno, mas que o torna menos seletivo para a reação de hidrogenação direta. Contudo, cabe ressaltar que sais inorgânicos podem prejudicar as operações de separação. O ideal é adicionar compostos ao meio reacional que melhoram o desempenho catalítico e que auxiliem no procedimento de separação dos produtos de reação, sem prejuízo dos equipamentos envolvidos no processo químico.

3.2.3 – Efeitos da forma de redução do catalisador

Os resultados apresentados nas seções anteriores evidenciam que os catalisadores preparados por impregnação úmida conduzem aos melhores desempenhos na reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. A preparação via impregnação úmida envolve basicamente duas etapas distintas: a adsorção do metal na superfície do catalisador e a redução do metal (ativação do catalisador).

Buscou-se, assim, avaliar a influência da etapa de redução sobre o desempenho catalítico. Para tanto, catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ foram preparados pelo método de impregnação úmida, mas a etapa de redução por formaldeído foi substituída por uma redução sob fluxo de hidrogênio, empregando-se a mesma metodologia utilizada para os catalisadores preparados por impregnação incipiente. Com isso, obtiveram-se os catalisadores denominados Ru/Al₂O₃-UH e Ru/CeO₂-UH, avaliados na reação de hidrogenação parcial do benzeno.

A Figura 3.13 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação, para os catalisadores preparados por impregnação úmida reduzidos com formaldeído ou sob fluxo de hidrogênio.

Observa-se, na Figura 3.13, que os maiores rendimentos de cicloexeno são obtidos para os catalisadores reduzidos com formaldeído, Ru/Al₂O₃-UF e Ru/CeO₂-UF. Os catalisadores reduzidos sob fluxo de hidrogênio, Ru/Al₂O₃-UH e Ru/CeO₂-UH, apresentam um comportamento muito próximo, independente da natureza do suporte. Por outro lado, os catalisadores reduzidos com formaldeído apresentam comportamentos distintos, tendo-se os maiores rendimentos com o catalisador suportado em Al₂O₃.

Cabe ressaltar que nenhum destes catalisadores possui quantidades expressivas de cloro residual, uma vez que o método de preparação por impregnação úmida envolve a lavagem do sólido obtido até que um teste com o reagente AgNO_3 revele a ausência de cloreto.

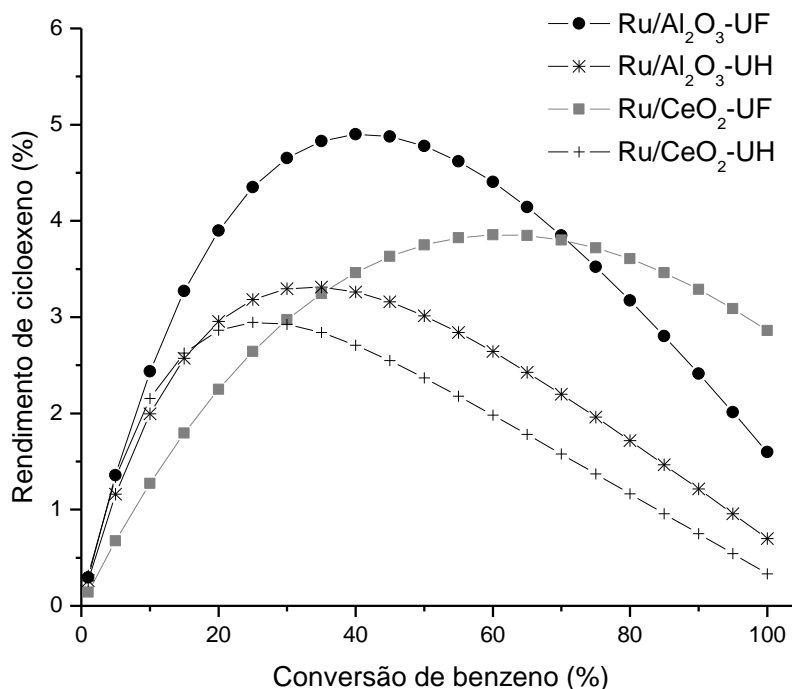


Figura 3.13 – Efeitos da forma de redução para catalisadores preparados por impregnação úmida

A Tabela 3.11 apresenta os valores de taxa inicial da reação (V_0), seletividade inicial de cicloexeno (S_0), rendimento máximo de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$) e conversão de benzeno quando o rendimento de cicloexeno é máximo ($X_{\text{máx}}$), obtidos para os catalisadores preparados por impregnação úmida e reduzidos com formaldeído e sob hidrogênio.

Os resultados da Tabela 3.11 demonstram que a redução sob hidrogênio influencia de modo distinto os catalisadores suportados em alumina e céria. No caso do catalisador suportado em alumina, ocorreu uma diminuição da atividade catalítica e do rendimento máximo de cicloexeno. Por sua vez, o catalisador suportado em céria apresentou uma maior atividade catalítica e seletividade inicial.

Observa-se, ainda, que para os catalisadores reduzidos por hidrogênio $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UH}$ e $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-UH}$, os parâmetros apresentados na Tabela 3.11 são próximos, à exceção da taxa inicial da reação, que é 1,7 vezes maior para o catalisador Ru/CeO_2 .

Tabela 3.11 – Desempenho dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂: influência do método de redução

Catalisador	V ₀ [*]	S ₀ (%)	R _{máx} (%)	X _{máx} (%)
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	4,6	30	5,0	40
Ru/Al ₂ O ₃ -UH	2,6	27	3,3	35
Ru/CeO ₂ -UF	2,1	14	4,0	60
Ru/CeO ₂ -UH	4,7	33	3,0	25

*V₀ em (mol_{benz}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹)

A Tabela 3.12 reúne os valores dos parâmetros k₁, k₂, k₃, α e β obtidos para os catalisadores preparados por impregnação úmida e reduzidos com formaldeído e sob hidrogênio. A expressão k₂/(k₁+k₃) representa a relação entre as taxas de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno.

Tabela 3.12 – Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂: influência do método de redução

Catalisador	k ₁ ·10 ³ (min ⁻¹)	k ₂ ·10 ³ (min ⁻¹)	k ₃ ·10 ³ (min ⁻¹)	α=k ₂ /k ₁	β=k ₃ /k ₁	k ₂ /(k ₃ +k ₁)
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	7,8	94	18	12	2,3	3,6
Ru/Al ₂ O ₃ -UH	2,6	52	7,0	20	2,7	5,4
Ru/CeO ₂ -UF	4,2	42	25	10	6,0	1,4
Ru/CeO ₂ -UH	4,0	100	8,0	25	2,0	8,3

Analisando-se a Tabela 3.12, nota-se uma diminuição nos valores dos parâmetros k₁, k₂ e k₃ para o catalisador reduzido sob H₂, Ru/Al₂O₃-UH, em comparação ao catalisador reduzido por formaldeído, Ru/Al₂O₃-UF. A redução dos valores de k₁ e k₃ foi praticamente a mesma, como se pode observar através do parâmetro β, que pouco difere para os dois tipos de redução. No entanto, o aumento do valor do parâmetro α demonstra que a redução do valor de k₁ prejudica a o rendimento de cicloexeno com a diminuição da taxa de formação deste produto e aumento na sua taxa de hidrogenação (k₂). De fato, ao observar o valor da relação entre as taxas de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno, nota-se um

aumento na taxa de hidrogenação do produto intermediário, o que é indesejado para este estudo.

Com relação ao catalisador Ru/CeO₂-UH, observa-se que o valor do parâmetro k_1 permanece praticamente o mesmo, enquanto o parâmetro k_3 diminui de maneira expressiva se comparado ao catalisador Ru/CeO₂-UF. Estas condições são muito propícias à formação do cicloexeno, uma vez que a hidrogenação direta do benzeno é fortemente inibida, conforme se observa através do parâmetro β . Porém, uma observação importante para o catalisador Ru/CeO₂-UH é o aumento do valor do parâmetro k_2 , ligado à hidrogenação do cicloexeno. O valor de k_2 mais do que dobra com a redução do catalisador sendo realizada sob fluxo de hidrogênio.

Pode-se concluir que o método de redução dos catalisadores preparados por impregnação úmida influencia diretamente o desempenho destes sólidos. Observa-se que catalisadores de rutênio suportados em alumina preparados por impregnação úmida apresentam maior atividade e rendimento de cicloexeno quando reduzidos com formaldeído. Catalisadores de rutênio suportados em céria, ao contrário, apresentam maior atividade quando submetidos a um fluxo de hidrogênio a 300 °C para a redução do metal.

Estes resultados têm relevância também para o caso em que a metodologia da impregnação úmida seja aplicada à preparação de catalisadores destinados a outras reações. Por exemplo, para elevadas temperaturas de redução, o fenômeno de coalescência dos grãos metálicos pode ocorrer, o que geralmente prejudica o desempenho dos catalisadores. Neste sentido, uma redução do metal com formaldeído conduzida a temperaturas brandas, pode evitar a ocorrência deste fenômeno de sinterização.

3.2.4 – Efeitos da adição de solventes ao meio reacional

Os estudos mais recentes sobre a hidrogenação parcial do benzeno têm sido focados principalmente na busca de um maior rendimento de cicloexeno. Neste contexto, os trabalhos têm se norteado tanto na busca de catalisadores de rutênio mais seletivos quanto na investigação da composição do meio reacional. Sabe-se que a solubilidade do cicloexeno em água é muito menor do que a solubilidade do benzeno. Desta forma, pesquisadores têm

buscado aditivos para o meio reacional que facilitem o acesso do benzeno ao catalisador para que ocorra sua conversão, ao mesmo tempo em que o cicloexeno formado seja repellido da superfície do catalisador, evitando-se assim a sua posterior e indesejada hidrogenação.

SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), SPINACÉ e VAZ (2003) e FAN et al. (2008), apresentaram a alternativa da adição de solventes orgânicos ao meio reacional, como forma de alterar a transferência de massa entre as fases presentes no reator.

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos para a reação de hidrogenação parcial do benzeno, conduzida com a adição de solventes orgânicos ao meio reacional. Estes solventes foram escolhidos tendo em vista os resultados dos trabalhos citados, e a possibilidade de serem favoráveis à aplicação como agentes de arraste na etapa posterior de separação dos produtos.

Em um primeiro momento, tomou-se o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$, com o qual se obtiveram os melhores resultados catalíticos na ausência de solvente, para avaliar a quantidade de solvente a ser adicionada ao meio reacional através de experimentos exploratórios com a adição de 500 ppm, 9 mL e 30 mL de solvente ao meio reacional. A quantidade ótima de solvente a ser adicionada foi identificada como sendo aquela para a qual o rendimento máximo de cicloexeno é maior, levando-se ainda em consideração o tempo de reação e a conversão de benzeno. Faz-se necessário ressaltar que para os testes catalíticos o volume do meio reacional (benzeno, n-heptano, água e solventes) foi sempre mantido constante e igual a 60 mL, sendo que 30 mL são compostos por benzeno e n-heptano. Portanto, para a adição dos solventes, uma parte equivalente em volume de água foi retirada, conforme recomendado por SPINACÉ e VAZ (2003).

Em seguida, a quantidade identificada como ótima de cada solvente foi adicionada ao meio reacional, e o experimento foi realizado com todos os outros catalisadores preparados de forma a avaliar o desempenho catalítico em presença do solvente.

A Figura 3.14 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$ com a adição de EDA ao meio reacional. Excepcionalmente para este solvente, em razão da baixa taxa de reação observada, avaliaram-se apenas a adição de 100 ppm e 500 ppm.

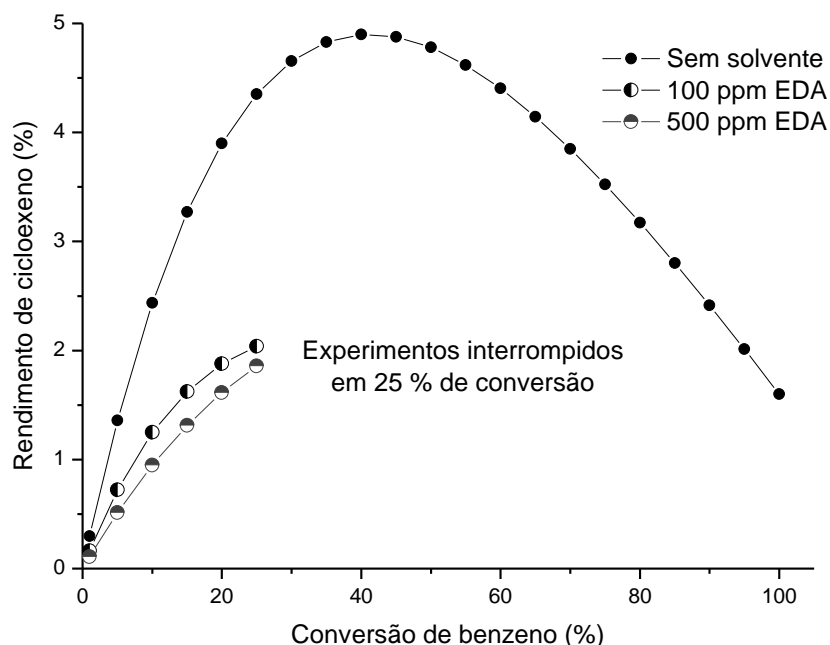


Figura 3.14 – Efeitos da adição do solvente EDA ao meio reacional em presença do catalisador Ru/Al₂O₃-UF

É possível observar, pela análise da Figura 3.14, que os experimentos com adição de EDA ao meio reacional foram interrompidos ao atingir 25 % de conversão de benzeno, onde o rendimento máximo de cicloexeno é próximo a 2 %. A interrupção dos experimentos foi realizada em razão da taxa da reação extremamente baixa, de modo que a conversão de 25 % foi alcançada somente após 4 h de reação.

Neste caso, o aumento da quantidade de solvente adicionado, diminui o rendimento de cicloexeno e a atividade catalítica, indicando que o EDA pode se ligar aos sítios ativos do catalisador, impedindo, assim, que o benzeno adsorva.

A fim de verificar o efeito deste solvente sobre outros catalisadores, tomou-se uma quantidade de 100 ppm de EDA. A Figura 3.15 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para os catalisadores suportados em alumina em presença de 100 ppm de EDA no meio reacional.

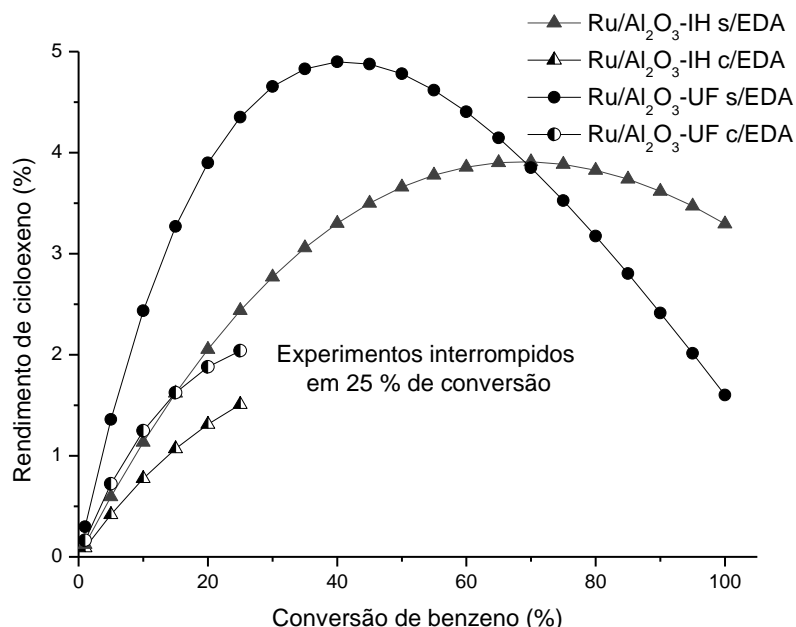


Figura 3.15 – Efeitos da adição do solvente EDA ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/Al₂O₃

Na Figura 3.15 é possível observar que o catalisador Ru/Al₂O₃-UF obteve melhor rendimento em relação ao Ru/Al₂O₃-IH na presença do solvente EDA, embora ambos tenham sofrido forte desativação com a adição do solvente. Este resultado leva a crer que a ligação entre o solvente e o catalisador preparado por impregnação úmida Ru/Al₂O₃-UF é menos intensa, envenenando um número menor de sítios ativos para a reação.

A Figura 3.16 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para os catalisadores suportados em céria em presença de 100 ppm de EDA no meio reacional.

Assim como observado na Figura 3.15, pode-se verificar na Figura 3.16 os mesmos efeitos negativos induzidos pela adição de EDA ao meio reacional, agora nos catalisadores Ru/CeO₂.

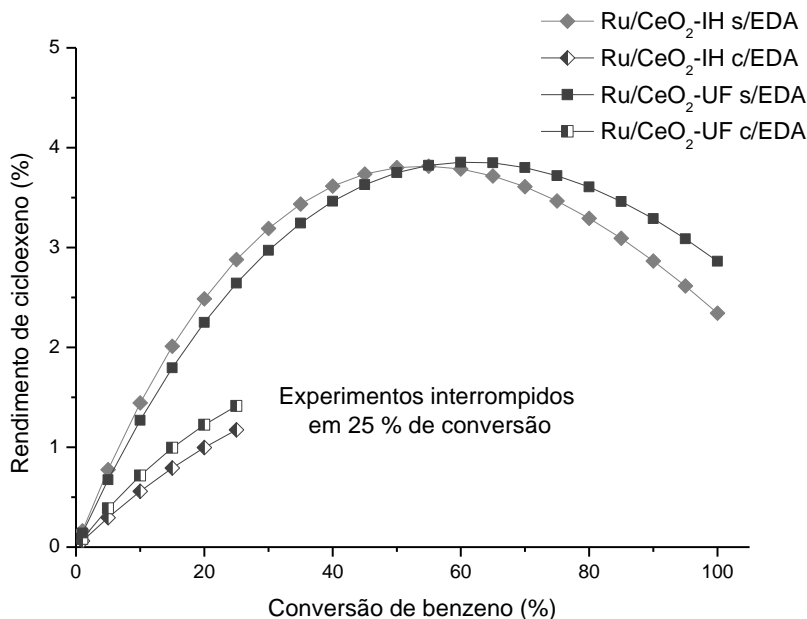


Figura 3.16 – Efeitos da adição do solvente EDA ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/CeO₂

A Tabela 3.13 apresenta os valores de taxa inicial da reação (V_0), seletividade inicial de cicloexeno (S_0), rendimento após 4 h de reação (R_4) e conversão de benzeno após 4 h de reação (X_4), obtidos para os catalisadores estudados em presença e ausência de EDA no meio reacional.

Tabela 3.13 – Desempenho dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ com adição de EDA

Catalisador	V_0^*		S_0 (%)		R_4 (%)		X_4 (%)	
	sem EDA	com EDA	sem EDA	com EDA	sem EDA	com EDA	sem EDA	com EDA
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	0,54	0,16	13	11	3,8	1,5	70	25
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	4,56	0,15	30	17	5,0	2,0	40	25
Ru/CeO ₂ -IH	3,33	0,09	17	6,3	3,8	1,2	55	25
Ru/CeO ₂ -UF	2,08	0,09	14	8,3	4,0	1,4	60	25

* V_0 em (mol_{benz}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹)

Os resultados da Tabela 3.13 revelam que a adição de EDA ao meio reacional é prejudicial para a reação, no caso de todos os catalisadores estudados. Os valores de taxa

inicial de reação são consideravelmente diminuídos pela adição do solvente. De fato, após um período de 4 h, apenas 25 % do benzeno é convertido, enquanto que, na ausência do solvente, uma conversão completa do benzeno foi verificada em menos de 1,5 h.

Após os estudos com o solvente EDA, avaliou-se a quantidade ótima para o solvente acetato de etila, que poderia conduzir a um maior rendimento de cicloexeno. O acetato de etila é recomendado por BERG (1995) como um solvente adequado para a destilação azeotrópica de misturas de baixa volatilidade relativa.

A Figura 3.17 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$ com adição de AET adicionada ao meio reacional.

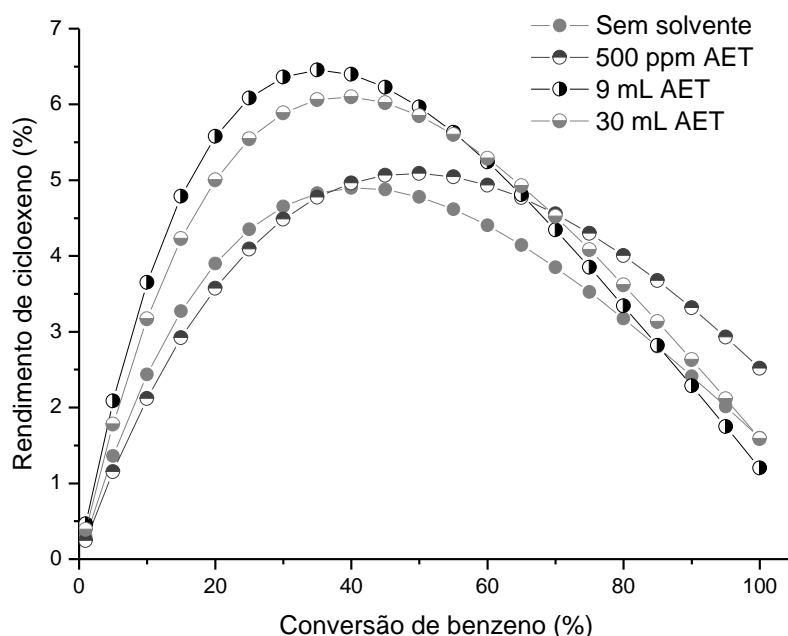


Figura 3.17 – Efeitos da adição do solvente AET ao meio reacional em presença do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$

Analisando-se a Figura 3.17, observa-se que a adição de AET ao meio reacional influencia significativamente o rendimento de cicloexeno. Com a adição de apenas 500 ppm de AET, já é possível notar um pequeno aumento no rendimento máximo de cicloexeno para uma maior conversão de benzeno. A quantidade ótima de solvente é atingida com 9 mL de AET, misturados a 21 mL de água, perfazendo 50 % do volume do meio reacional. Neste ponto, um rendimento máximo de cicloexeno de 6,5 % é obtido para uma conversão de benzeno de 35 %. Substituindo-se totalmente a água por AET (30 mL de

solvente AET), obtêm-se rendimentos ligeiramente menores do que com uma quantidade menor do solvente (9 mL). Tais efeitos positivos sobre o rendimento podem ser explicados considerando-se ser o AET um composto orgânico mais solúvel em benzeno do que em água (Tabela 2.4). Assim, o cicloexeno formado na superfície do catalisador é repelido pela água e isolado pelo solvente, que o impede de retornar ao catalisador envolto na fase aquosa. Quando a água é removida do sistema, tendo-se 30 mL de acetato de etila adicionados, a transferência de massa entre o catalisador e o meio orgânico é facilitada pela ausência da fase aquosa, que envolvia o catalisador. Assim, o cicloexeno que está solubilizado no AET pode retornar mais facilmente à superfície do catalisador, diminuindo o rendimento.

A Figura 3.18 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para os catalisadores suportados em alumina em presença de 9 mL de AET no meio reacional.

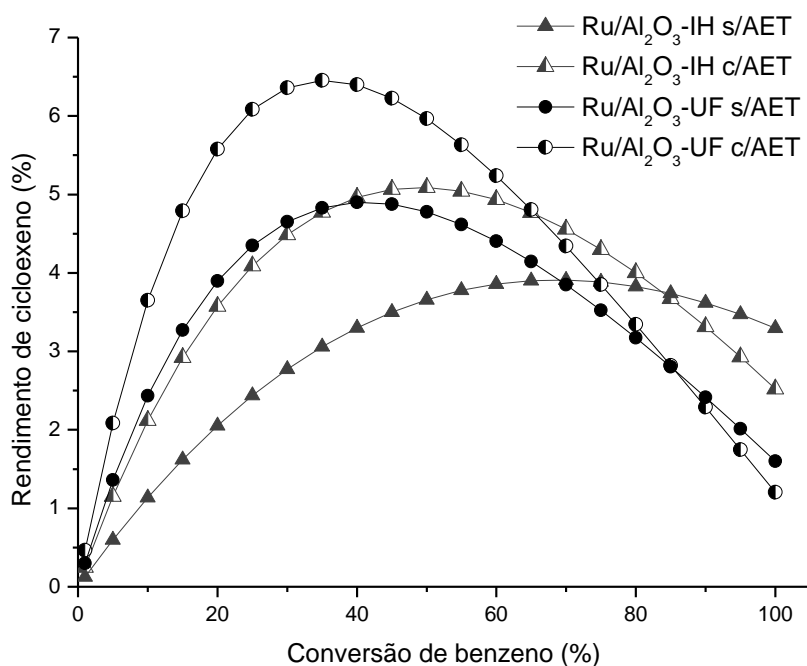


Figura 3.18 – Efeitos da adição do solvente AET ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/Al₂O₃

Na Figura 3.18, se observa que o catalisador preparado por via úmida e reduzido por formaldeído, Ru/Al₂O₃-UF, apresenta os maiores rendimentos em presença de AET no meio reacional. Verifica-se ainda que o catalisador preparado por impregnação incipiente e

reduzido por H_2 , Ru/Al_2O_3 -IH, também apresenta maiores rendimentos em presença do solvente. Conclui-se, portanto, que a adição de AET ao meio reacional promove um aumento no rendimento de cicloexeno com catalisadores suportados em alumina, particularmente para o catalisador preparado por impregnação úmida. Os maiores rendimentos podem estar relacionados, conforme discutido anteriormente, aos baixos teores de cloro em sua superfície, bem como à maior atividade do catalisador Ru/Al_2O_3 -UF.

A Figura 3.19 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para os catalisadores suportados em céria em presença de 9 mL de AET no meio reacional.

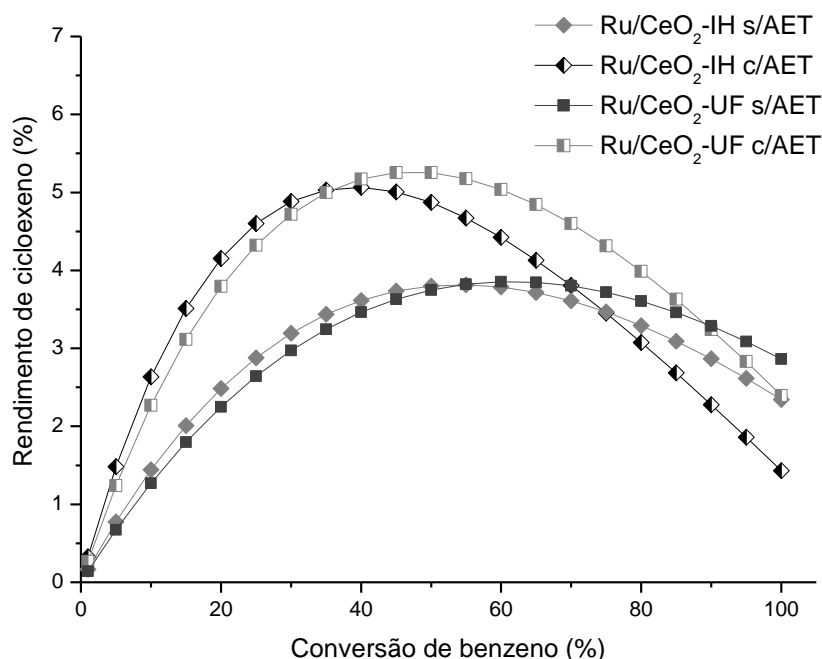


Figura 3.19 – Efeitos da adição do solvente AET ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/CeO_2

Com relação aos catalisadores suportados em céria (Figura 3.19), verifica-se que o rendimento de cicloexeno também é maior em presença de AET, como observado no caso dos catalisadores suportados em Al_2O_3 . Novamente, o catalisador preparado por impregnação úmida apresenta rendimentos máximos de cicloexeno ligeiramente maiores. Neste caso, porém, com a adição de AET ao meio reacional, as curvas dos catalisadores preparados por impregnação incipiente e úmida apresentam um comportamento próximo, em particular, até uma conversão de cerca de 40 %. O catalisador Ru/CeO_2 -IH apresenta

um $X_{\text{máx}}$ menor e uma queda de rendimento mais acentuada que o catalisador Ru/CeO₂-UF. Estes fatores podem estar relacionados com o método de preparação dos catalisadores que ficou evidenciado pela presença do solvente.

A Tabela 3.14 apresenta os valores de taxa inicial da reação (V_0), seletividade inicial de cicloexeno (S_0), rendimento máximo de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$) e conversão de benzeno quando o rendimento de cicloexeno é máximo ($X_{\text{máx}}$), obtidos para os catalisadores estudados em presença e ausência de AET no meio reacional.

Tabela 3.14 – Desempenho dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ com adição de AET

Catalisador	V_0^*		S_0 (%)		$R_{\text{máx}}$ (%)		$X_{\text{máx}}$ (%)	
	sem AET	com AET	sem AET	com AET	sem AET	com AET	sem AET	com AET
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	0,54	0,70	13	25	3,8	5,0	70	50
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	4,56	5,28	30	48	5,0	6,5	40	35
Ru/CeO ₂ -IH	3,33	3,53	17	33	3,8	5,0	55	40
Ru/CeO ₂ -UF	2,08	2,62	14	27	4,0	5,3	60	45

* V_0 em (mol_{benz}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹)

Analisando-se primeiramente os valores da taxa inicial da reação, verifica-se que a adição de AET ao meio reacional promoveu um aumento na atividade catalítica para todos os catalisadores estudados. Esta observação se deve ao fato de que o acetato de etila e o benzeno são miscíveis entre si e, com a diminuição do volume de água adicionado, a transferência de massa do reagente para a superfície do catalisador é facilitada. Em presença de AET, os valores de seletividade inicial de cicloexeno e de rendimento máximo de cicloexeno também são maiores para todos os catalisadores estudados. Nestas condições, destaca-se o desempenho do catalisador Ru/Al₂O₃-UF, apesar do menor $X_{\text{máx}}$ obtido (35 %). Este mesmo catalisador já apresentou um valor de $X_{\text{máx}}$ menor que os demais catalisadores na ausência de solvente no meio reacional. Com a adição de AET, os valores de $X_{\text{máx}}$ de todos os catalisadores diminuem, mas o catalisador Ru/Al₂O₃-UF apresenta a menor queda relativa.

A Tabela 3.15 reúne os valores dos parâmetros k_1 , k_2 , k_3 , α e β obtidos com os catalisadores estudados nos experimentos com e sem AET. A expressão $k_2/(k_1+k_3)$ representa a relação entre as taxas de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno.

Tabela 3.15 – Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ com adição de AET

Catalisador	$k_1 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)		$k_2 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)		$k_3 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)		$\alpha = k_2/k_1$		$\beta = k_3/k_1$		$k_2/(k_3+k_1)$	
	sem AET	com AET	sem AET	com AET	sem AET	com AET	sem AET	com AET	sem AET	com AET	sem AET	com AET
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	1,2	1,7	9,6	17	8,4	5,1	8,0	10	7,0	3,0	1,0	2,5
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	7,8	13	94	129	18	14	12	10	2,3	1,1	3,6	4,8
Ru/CeO ₂ -IH	5,3	7,3	64	88	27	15	12	12	5,0	2,0	2,0	4,0
Ru/CeO ₂ -UF	4,2	6,4	42	64	25	17	10	10	6,0	2,7	1,4	2,7

Conforme se pode verificar na Tabela 3.15, o catalisador Ru/Al₂O₃-UF em presença de AET apresenta o maior valor de k_1 verificado até o momento neste trabalho, indicando que a produção de cicloexeno neste sistema é favorecida. Nota-se, ainda para este sistema, que o valor de k_3 é ligeiramente menor em comparação com o mesmo catalisador sem o uso de solvente no meio.

Este resultado é importante, pois enquanto a reação de hidrogenação parcial é favorecida, a reação de hidrogenação total do benzeno é inibida, o que faz com que este sistema apresente um valor de β significativamente baixo, o que é desejável. Uma deficiência deste sistema reside na incapacidade do solvente de remover o cicloexeno da superfície do catalisador, de forma que a taxa da hidrogenação do cicloexeno (k_2) é alta. Assim, a produção de cicloexeno é prejudicada, pois este é rapidamente convertido a cicloexano. A relação entre as taxas de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno apresenta um valor igualmente alto, revelando que a presença de AET diminui a estabilidade do cicloexeno formado. Porém, conforme se nota pelo valor para o parâmetro α , a adição de AET ao meio reacional possibilita um aumento muito mais significativo no parâmetro k_1 do que no parâmetro k_2 , apesar deste ser muito maior que k_1 , em valor absoluto.

De um modo geral, levando-se também em consideração os resultados obtidos para o conjunto de catalisadores, verifica-se que a adição de AET promove um acréscimo no rendimento máximo de cicloexeno, aumentando o valor do parâmetro k_1 , que está diretamente relacionado com a produção de cicloexeno. Observa-se ainda que o AET conduz a uma diminuição do parâmetro k_3 , ou seja, a inibição da reação de hidrogenação direta do benzeno, o que é notável. Porém, o aumento do valor no parâmetro k_2 pode prejudicar a eficiência operacional deste processo, já que o rendimento máximo de cicloexeno é observado a conversões de benzeno relativamente baixas, o que indica que o tempo de residência do reator deve ser baixo com o agravante de se hidrogenar o cicloexeno caso este não seja removido a tempo. Portanto, a adição de AET é uma alternativa viável para a obtenção de maior produtividade de cicloexeno desde que se leve em conta a provável hidrogenação do produto de interesse.

O NMP também foi testado como solvente adicionado ao meio da reação de hidrogenação parcial do benzeno. Este solvente, cujo emprego é sugerido por KANDA et al. (1996) para a separação de componentes de baixa volatilidade relativa, é uma lactama ligada à um grupamento metila.

A Figura 3.20 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para o catalisador Ru/Al₂O₃-UF com a adição de NMP ao meio reacional.

Através da Figura 3.20, pode-se observar como a quantidade de NMP adicionada ao meio reacional influencia o rendimento de cicloexeno. Com a adição de 500 ppm do solvente, o rendimento de cicloexeno aumenta ligeiramente, mas o rendimento máximo é obtido em uma conversão de benzeno maior (50 %) do que no caso do sistema sem solvente (40 %). Este efeito pode estar ligado às características do solvente, principalmente ao nitrogênio, presente na estrutura molecular do NMP. Este solvente é um composto miscível em benzeno, porém mais solúvel em água (Tabela 2.4). Assim, pode-se considerar que há uma camada que circunda o catalisador composta pela mistura água-NMP, que facilitaria a transferência de massa de benzeno, ao passo que o cicloexeno formado é isolado das proximidades da superfície do catalisador, levando ao maior rendimento observado.

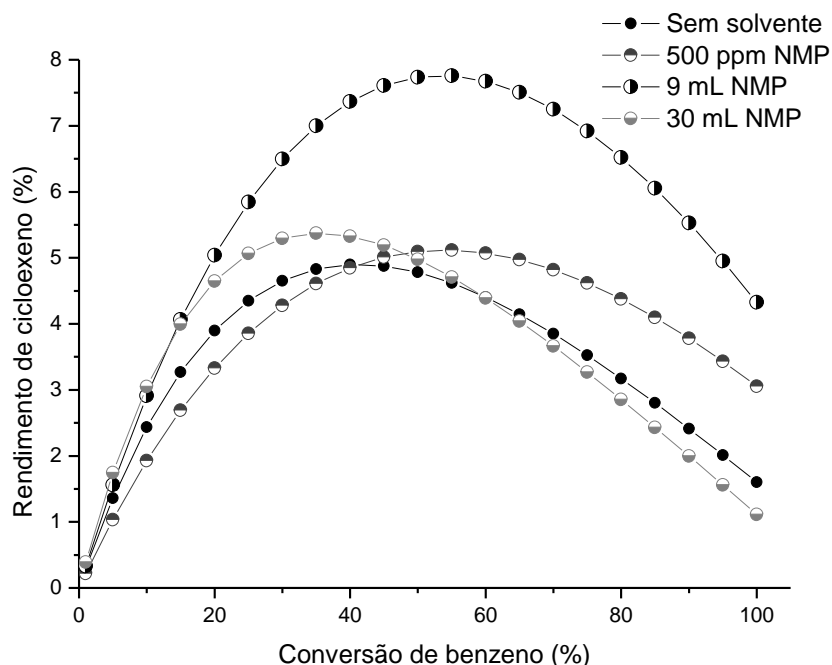


Figura 3.20 – Efeitos da adição do solvente NMP ao meio reacional em presença do catalisador Ru/Al₂O₃-UF

A substituição completa da fase aquosa pelo solvente (30 mL de NMP), leva a um ligeiro aumento do rendimento máximo, em relação ao caso em que 500 ppm foram adicionados. Porém, na ausência da fase aquosa, o valor de $X_{\text{máx}}$ diminui para o valor observado no sistema sem solvente (35 %). Este fato torna evidente que para obter um comportamento desejado com a adição de NMP, o meio reacional deve conter água. Observa-se, assim, que ao utilizar uma solução de 9 mL de NMP e 21 mL de água, o rendimento máximo de cicloexeno aumenta consideravelmente (7,5 %), e a conversão de benzeno neste ponto é próxima ao observado com a adição de 500 ppm de NMP (55 %). Portanto, tomou-se este ponto como sendo ótimo para os experimentos de teste catalítico com os outros catalisadores.

A Figura 3.21 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para os catalisadores suportados em alumina em presença de 9 mL de NMP no meio reacional.

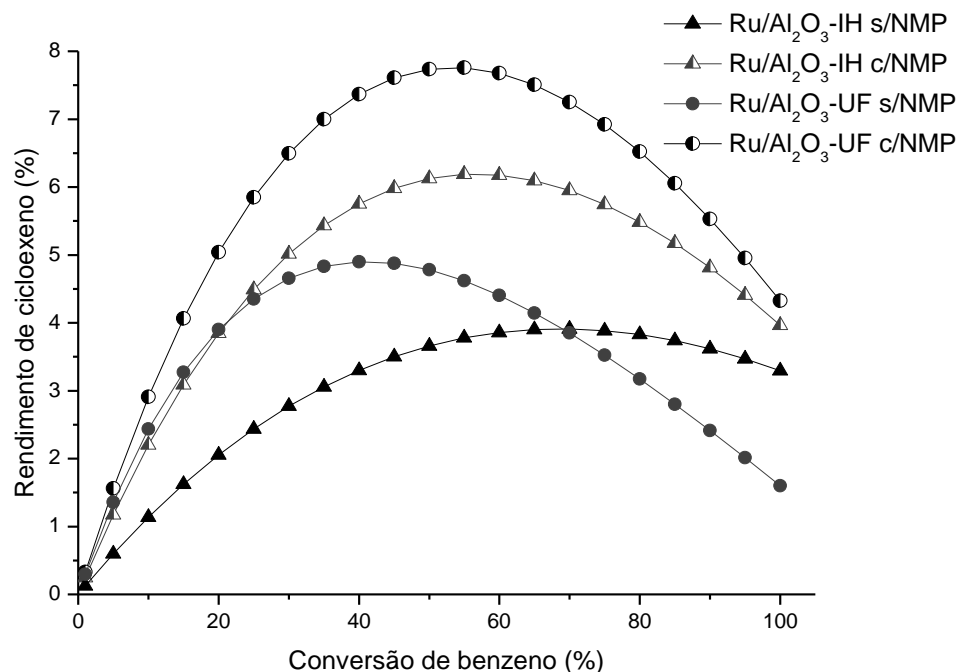


Figura 3.21 – Efeitos da adição do solvente NMP ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/Al₂O₃

Conforme se pode verificar na Figura 3.21, os sistemas contendo NMP apresentam rendimentos de cicloexeno maiores àqueles obtidos na ausência deste solvente. Observa-se que, na presença de NMP, o catalisador preparado por impregnação úmida e reduzido por formaldeído, Ru/Al₂O₃-UF, apresenta maiores rendimentos de cicloexeno que o catalisador preparado por impregnação incipiente e reduzido por H₂, Ru/Al₂O₃-IH.

A Figura 3.22 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para os catalisadores suportados em céria em presença de 9 mL de NMP no meio reacional.

Os catalisadores Ru/CeO₂ apresentam comportamentos distintos quanto à adição de NMP ao meio reacional, como se pode verificar na Figura 3.22. Enquanto que para a ausência de solvente, as curvas de rendimento são praticamente iguais no caso dos catalisadores Ru/CeO₂ preparados pelos dois métodos estudados, a adição do solvente NMP leva a comportamentos muito diferentes conforme a preparação empregada (IH ou UF). Embora a adição do solvente promova um aumento de rendimento para ambos os catalisadores Ru/CeO₂-IH e Ru/CeO₂-UF, o catalisador Ru/CeO₂-UF levou a rendimentos

de cicloexeno mais elevados, com rendimento máximo para uma conversão de benzeno significativamente maior (50 %) àquela registrada para o catalisador Ru/CeO₂-IH (35 %).

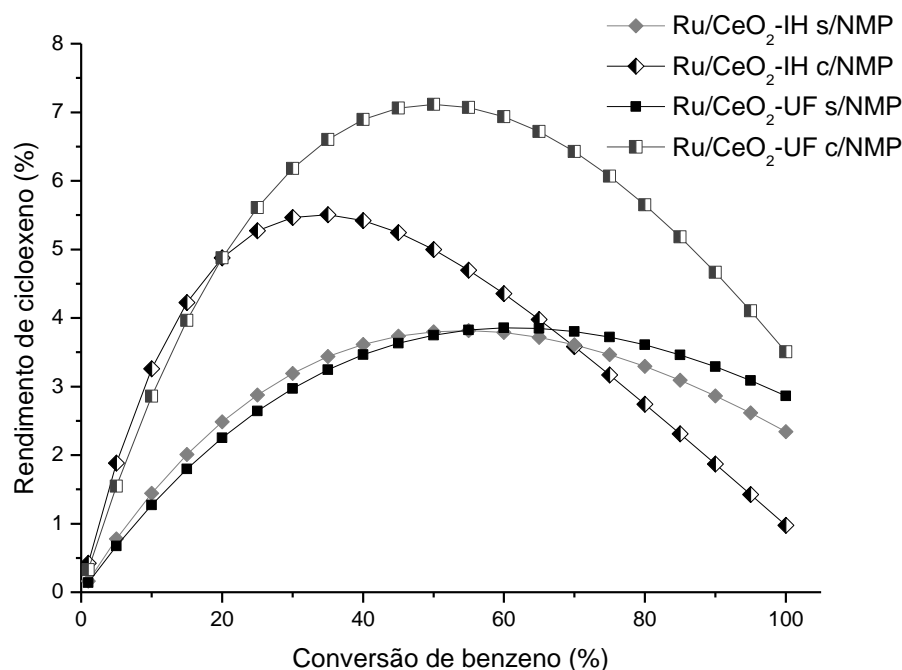


Figura 3.22 – Efeitos da adição do solvente NMP ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/CeO₂

A Tabela 3.16 apresenta os valores de taxa inicial da reação (V_0), seletividade inicial de cicloexeno (S_0), rendimento máximo de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$) e conversão de benzeno quando o rendimento de cicloexeno é máximo ($X_{\text{máx}}$), obtidos para os catalisadores estudados em presença e ausência de NMP no meio reacional.

Tabela 3.16 – Desempenho dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ com adição de NMP

Catalisador	V_0^*		S_0 (%)		$R_{\text{máx}}$ (%)		$X_{\text{máx}}$ (%)	
	sem NMP	com NMP	sem NMP	com NMP	sem NMP	com NMP	sem NMP	com NMP
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	0,54	0,62	13	25	3,8	6,2	70	55
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	4,56	1,86	30	33	5,0	7,7	40	55
Ru/CeO ₂ -IH	3,33	3,83	17	43	3,8	5,4	55	35
Ru/CeO ₂ -UF	2,08	1,66	14	33	4,0	7,1	60	50

* V_0 em (mol_{benz}·L⁻¹·min⁻¹·g_{cat}⁻¹)

Os resultados da Tabela 3.16 mostram que os catalisadores preparados por impregnação úmida tiveram suas taxas iniciais de reação diminuídas pela adição de NMP, enquanto que os catalisadores preparados por impregnação incipiente tiveram leves aumentos nos valores de V_0 . Esta observação pode ser creditada ao procedimento de preparação dos catalisadores de forma que o solvente interage de modo diferente com cada um dos sólidos. É possível que o baixo teor de cloro na superfície dos catalisadores preparados por impregnação úmida facilite a interação do solvente com alguns sítios ativos dos sólidos, bloqueando-os para a adsorção do benzeno. Com relação aos demais parâmetros apresentados na Tabela 3.16, todos os catalisadores estudados apresentaram o mesmo comportamento com a adição de NMP. A seletividade inicial de cicloexeno e o rendimento máximo de cicloexeno aumentaram, enquanto os valores de $X_{\text{máx}}$ diminuíram. Nota-se que os catalisadores preparados por impregnação úmida apresentaram valores próximos para todos os parâmetros estudados, o que pode indicar que a transferência de massa, alterada pelo solvente, possui efeito mais pronunciado que a diferença entre os suportes alumina e céria.

A Tabela 3.17 reúne os valores dos parâmetros k_1 , k_2 , k_3 , α e β obtidos com os catalisadores estudados nos experimentos com e sem NMP. A expressão $k_2/(k_1+k_3)$ representa a relação entre as taxas de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno.

Tabela 3.17 – Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ com adição de NMP

Catalisador	$k_1 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)		$k_2 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)		$k_3 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)		$\alpha = k_2/k_1$		$\beta = k_3/k_1$		$k_2/(k_3+k_1)$	
	sem NMP	com NMP	sem NMP	com NMP	sem NMP	com NMP	sem NMP	com NMP	sem NMP	com NMP	sem NMP	com NMP
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	1,2	1,6	9,6	11	8,4	4,8	8,0	7,0	7,0	3,0	1,0	1,8
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	7,8	5,5	94	33	18	11	12	6,0	2,3	2,0	3,6	2,0
Ru/CeO ₂ -IH	5,3	6,1	64	73	27	8,0	12	12	5,0	1,3	2,0	5,2
Ru/CeO ₂ -UF	4,2	4,3	42	30	25	8,6	10	7,0	6,0	2,0	1,4	2,3

Analisando a Tabela 3.17, é possível notar que a vantagem principal da adição de NMP aos sistemas com catalisadores preparados por impregnação úmida reside na diminuição pronunciada dos parâmetros k_2 e k_3 , ainda que a diminuição de k_1 esteja

também presente (catalisador Ru/Al₂O₃-UF). No entanto, a diminuição de k_1 neste caso é mínima frente à diminuição de k_2 que indica a eficiência do meio reacional em impedir a hidrogenação do cicloexeno. Verifica-se, ainda, a redução de k_3 , mais evidente para o catalisador Ru/CeO₂-UF, o que indica que a reação de hidrogenação direta é minimizada. É importante ressaltar que k_1 , k_2 e k_3 não são simplesmente constantes de taxa de reação, sendo também intrinsecamente ligados à transferência de massa do sistema. Com relação aos catalisadores preparados por impregnação incipiente, pode-se observar uma forte inibição à reação de hidrogenação direta, porém o aumento no parâmetro k_2 indica que a adição de NMP pode ser vantajosa em certos aspectos como a taxa inicial de reação, apesar da desvantagem da formação de subprodutos.

Dos solventes já analisados, o EDA levou a taxas de reação muito baixas, não sendo possível atingir os 100 % de conversão em um tempo de reação razoável para nenhum dos catalisadores estudados. Já os solventes AET e NMP podem ser classificados como “solventes de separação”, pois foram escolhidos para este trabalho devido às suas aplicações na separação de componentes de volatilidade relativa baixa, que é o caso do sistema benzeno-cicloexano-cicloexeno. Dentre estes dois solventes, o NMP, utilizado na destilação extrativa de misturas cicloexano-cicloexeno, conduz aos melhores resultados com todos os catalisadores estudados, em especial no caso daqueles preparados por impregnação úmida e, notadamente com o catalisador Ru/Al₂O₃-UF. As diferenças entre os efeitos dos solventes AET e NMP podem ser explicadas através de uma análise da transferência de massa no sistema. Enquanto que o AET é pouco solúvel em água, porém mais miscível com o benzeno, o NMP apresenta o comportamento contrário. Portanto, o AET pode facilitar o transporte do benzeno para a superfície do catalisador, enquanto a água presente no sistema seria responsável por repelir o cicloexeno formado para longe da superfície do sólido. Já o NMP atuaria diminuindo a transferência de massa do benzeno, e conseqüentemente, diminuindo, no caso dos catalisadores Ru/Al₂O₃-UF e Ru/CeO₂-UF, a taxa inicial de reação. Assim como no caso anterior, a água presente no meio ainda é responsável por afastar o cicloexeno das proximidades do catalisador e impedir sua hidrogenação. O sistema com NMP mostrou-se mais eficiente também ao diminuir a taxa da hidrogenação do cicloexeno, o que foi determinante para a obtenção de rendimentos de cicloexeno mais altos em conversões de benzeno maiores. Assim, entre os chamados

“solventes de separação”, a adição de NMP levou à obtenção de maiores rendimentos de cicloexeno em conversões maiores de benzeno, além de ser um solvente com potencial aplicação para a separação dos componentes do sistema.

Já os solventes restantes, MEG e MEA, podem ser classificados como “solventes de reação”, pois já foram utilizados em estudos anteriores como aditivos do meio reacional, levando a maiores rendimentos de cicloexeno.

A Figura 3.23 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$ com a adição de MEG ao meio reacional.

Observa-se na Figura 3.23, que a adição de MEG ao sistema leva a comportamentos diferentes, a depender da quantidade de solvente utilizada. Ao adicionar 500 ppm de MEG ao sistema, a evolução do rendimento ao longo da reação praticamente não se altera, em relação ao caso sem solvente. Por outro lado, a completa substituição da água (pelo solvente MEG), um diol hidrofílico, propicia um aumento significativo no rendimento de cicloexeno, próximo a 10 %, com um valor de $X_{\text{máx}}$ ligeiramente superior (45 %) àquele obtido no sistema sem solvente (40 %).

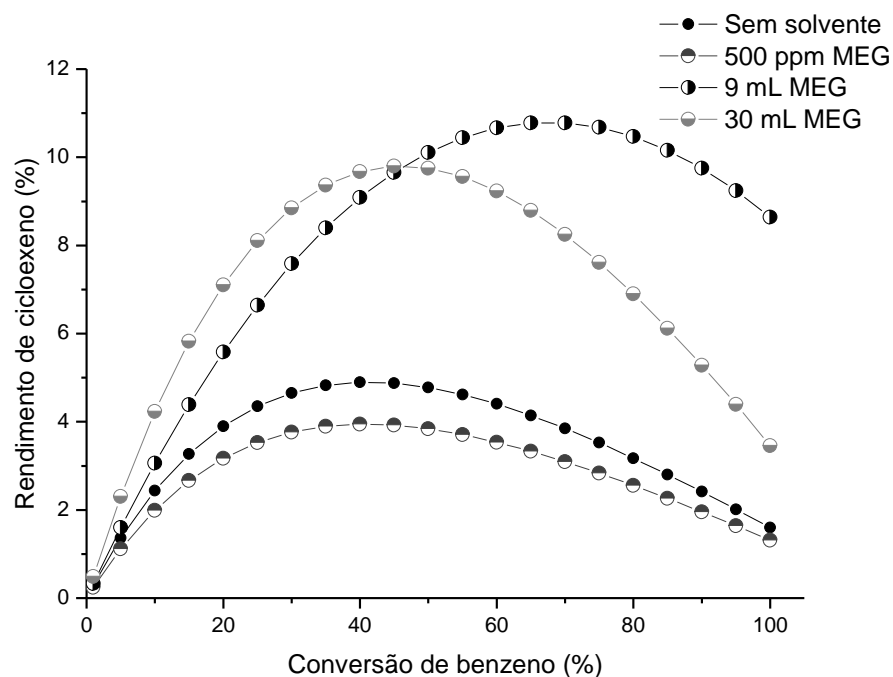


Figura 3.23 – Efeitos da adição do solvente MEG ao meio reacional em presença do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UF}$

Um experimento com quantidade intermediária de 9 mL de MEG e 21 mL de água, apresentou resultados ainda mais positivos do ponto de vista do rendimento de cicloexeno e da conversão de benzeno no rendimento máximo. O rendimento máximo de cicloexeno apresentou valor ligeiramente maior do que para o caso da adição de 30 mL de MEG, porém o aumento no valor de $X_{\text{máx}}$ foi mais expressivo. Nota-se que a presença de água no sistema é essencial para a obtenção de altos rendimentos de cicloexeno, visto que a água atua na transferência de massa nesta reação. Conforme indica a Tabela 2.4, o MEG é mais solúvel em água que em benzeno, levando à formação de uma camada água-MEG que envolve o catalisador e determina a transferência de massa do benzeno, bem como a remoção dos produtos. Observa-se ainda a possível ocorrência de uma ligação entre o oxigênio do solvente e o rutênio, podendo resultar na diminuição da taxa da reação (SPINACÉ e VAZ, 2003). A presença de água promove uma remoção mais eficaz do cicloexeno das proximidades do catalisador, sendo um dos fatores responsáveis pelo alto rendimento observado neste sistema.

Tomou-se este caso em que a mistura aquosa-orgânica de MEG e água está presente na proporção descrita acima como o caso otimizado para os testes seguintes. A Figura 3.24 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para os catalisadores suportados em alumina em presença de 9 mL de MEG no meio reacional.

É possível observar que a adição de MEG ao meio reacional promoveu um aumento significativo de desempenho, no que diz respeito ao rendimento de cicloexeno e à conversão de benzeno, para todos os catalisadores suportados em alumina, independente do método de impregnação. Observa-se que os catalisadores Ru/Al₂O₃ em presença de MEG apresentam maiores rendimentos de cicloexeno para conversões de benzeno mais altas. Dentre eles, o catalisador preparado por impregnação úmida e reduzido por formaldeído, Ru/Al₂O₃-UF, apresentou rendimentos de cicloexeno superiores para todas as conversões, o que pode ser creditado ao baixo teor de cloro residual da superfície do catalisador, o que o tornaria mais ativo. Tem-se ainda que a ligação entre o solvente e o metal enfraquece a ligação de adsorção do cicloexeno, fazendo com que este seja mais facilmente desorvido (FAN et al., 2008).

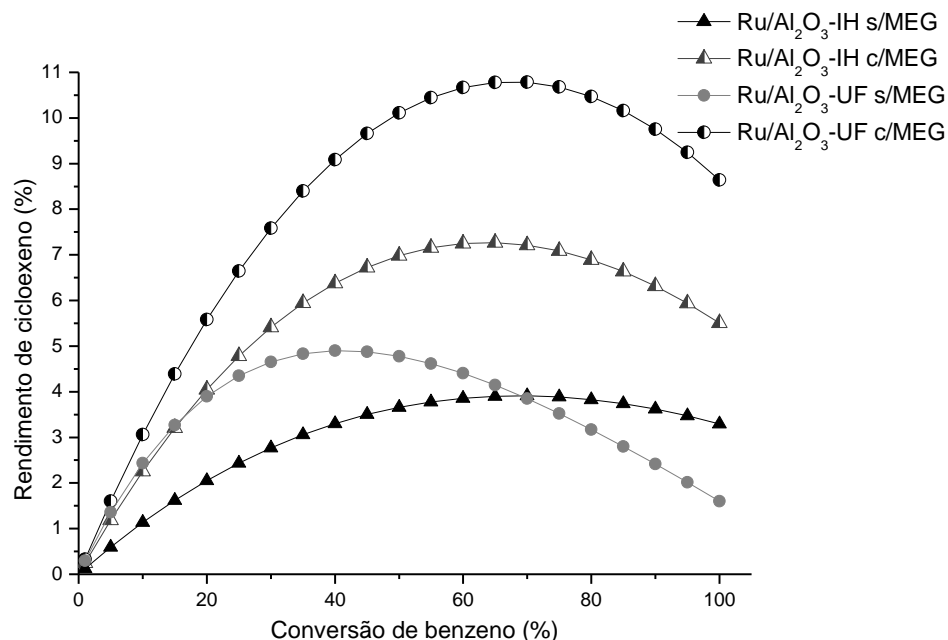


Figura 3.24 – Efeitos da adição do solvente MEG ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/Al₂O₃

A Figura 3.25 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para os catalisadores suportados em céria em presença de 9 mL de MEG no meio reacional.

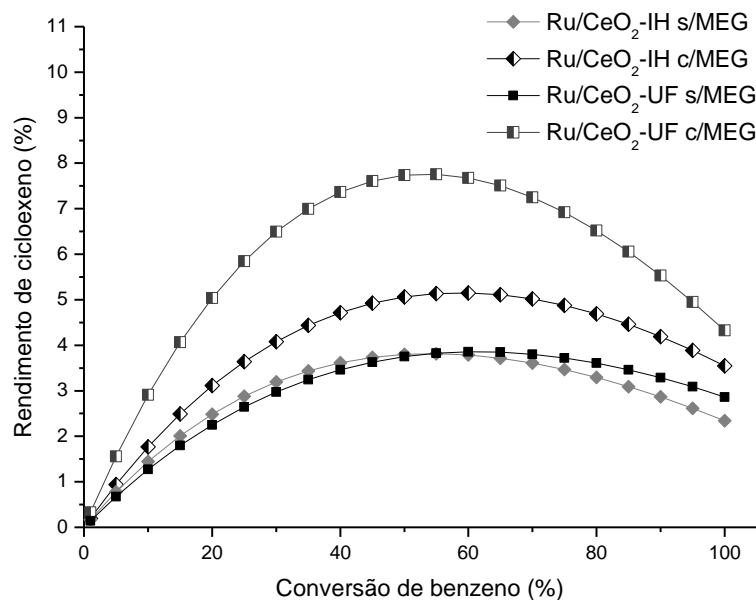


Figura 3.25 – Efeitos da adição do solvente MEG ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/CeO₂

Os catalisadores Ru/CeO₂ apresentaram rendimentos de cicloexeno inferiores àqueles observados no emprego de catalisadores Ru/Al₂O₃. É possível verificar que o catalisador preparado por impregnação úmida, Ru/CeO₂-UF, apresentou o melhor desempenho catalítico em presença de MEG, porém o rendimento máximo de cicloexeno não chegou a 8 %. Novamente, as hipóteses de que este método de impregnação resulta em catalisadores mais ativos e com baixos teores de cloro residual podem ser aplicadas para explicar a obtenção de maiores rendimentos de cicloexeno, através da interação entre o solvente e o metal. Quanto ao catalisador preparado por impregnação incipiente, Ru/CeO₂-IH, a presença do solvente aumentou ligeiramente seu desempenho, não resultando, porém, em um rendimentos de cicloexeno expressivos.

A Tabela 3.18 apresenta os valores de taxa inicial da reação (V_0), seletividade inicial de cicloexeno (S_0), rendimento máximo de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$) e conversão de benzeno quando o rendimento de cicloexeno é máximo ($X_{\text{máx}}$), obtidos para os catalisadores estudados em presença e ausência de MEG no meio reacional.

Tabela 3.18 – Desempenho dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ com adição de MEG

Catalisador	V_0^*		S_0 (%)		$R_{\text{máx}}$ (%)		$X_{\text{máx}}$ (%)	
	sem MEG	com MEG	sem MEG	com MEG	sem MEG	com MEG	sem MEG	com MEG
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	0,54	0,32	13	25	3,8	7,2	70	65
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	4,56	0,64	30	33	5,0	11	40	70
Ru/CeO ₂ -IH	3,33	0,39	17	20	3,8	5,1	55	60
Ru/CeO ₂ -UF	2,08	1,08	14	33	4,0	7,7	60	55

* V_0 em (mol_{benz}.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹)

Através da Tabela 3.18, é possível notar a diminuição nos valores de taxa inicial de reação, o que é compatível com resultados da literatura. Verificou-se, nas seções anteriores, que o catalisador Ru/Al₂O₃-UF apresentou taxa inicial de reação superior à qualquer outro catalisador, porém seu rendimento de cicloexeno foi somente pouco superior ao catalisador Ru/Al₂O₃-IH. No entanto, com a adição do solvente MEG ao sistema com catalisador preparado por impregnação úmida, a taxa inicial da reação diminui ao passo que o

rendimento de cicloexeno aumenta consideravelmente, assim como $X_{\text{máx}}$. A diminuição da taxa de reação com a adição de MEG é relatada também por SPINACÉ e VAZ (2003) e pode estar relacionada ao bloqueio dos sítios ativos por ligações entre o solvente e o metal, sendo ainda possível que a camada água-MEG atue na transferência de massa do sistema.

A Tabela 3.19 reúne os valores dos parâmetros k_1 , k_2 , k_3 , α , β e a expressão $k_2/(k_1+k_3)$ obtidos com os catalisadores estudados nos experimentos com e sem MEG.

Tabela 3.19 – Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ com adição de MEG

Catalisador	$k_1 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)		$k_2 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)		$k_3 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)		$\alpha = k_2/k_1$		$\beta = k_3/k_1$		$k_2/(k_3+k_1)$	
	sem MEG	com MEG	sem MEG	com MEG	sem MEG	com MEG	sem MEG	com MEG	sem MEG	com MEG	sem MEG	com MEG
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	1,2	1,1	9,6	5,5	8,4	3,3	8,0	5,0	7,0	3,0	1,0	1,3
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	7,8	3,3	94	9,9	18	6,6	12	3,0	2,3	2,0	3,6	1,0
Ru/CeO ₂ -IH	5,3	0,9	64	7,2	27	3,6	12	8,0	5,0	4,0	2,0	1,6
Ru/CeO ₂ -UF	4,2	3,2	42	19	25	6,4	10	6,0	6,0	2,0	1,4	2,0

O efeito da adição de MEG pode ser verificado, com maior detalhamento, na Tabela 3.19. Enquanto o valor de k_1 diminui para todos os catalisadores, os valores de k_2 e k_3 , relativos às reações indesejadas, são reduzidos consideravelmente. De fato, a reação indesejada mais difícil de ser evitada, em razão da reatividade do reagente, é a hidrogenação do cicloexeno, que é fortemente inibida pelo uso de MEG no sistema. A formação de cicloexano por esta reação é até 10 vezes menor em presença de MEG para o catalisador Ru/Al₂O₃-UF.

O solvente MEA, mencionado em diversos trabalhos por promover um forte aumento no rendimento de cicloexeno, foi adicionado ao meio reacional.

A Figura 3.26 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para o catalisador Ru/Al₂O₃-UF com a adição de MEA ao meio reacional.

Analisando a Figura 3.26, é possível observar que o solvente MEA possui influência tanto positiva quanto negativa sobre o comportamento da reação de hidrogenação parcial do

benzeno. A adição de 500 ppm de MEA resulta em um aumento expressivo no rendimento de cicloexeno, enquanto que a adição de 9 mL de MEA produz o efeito contrário.

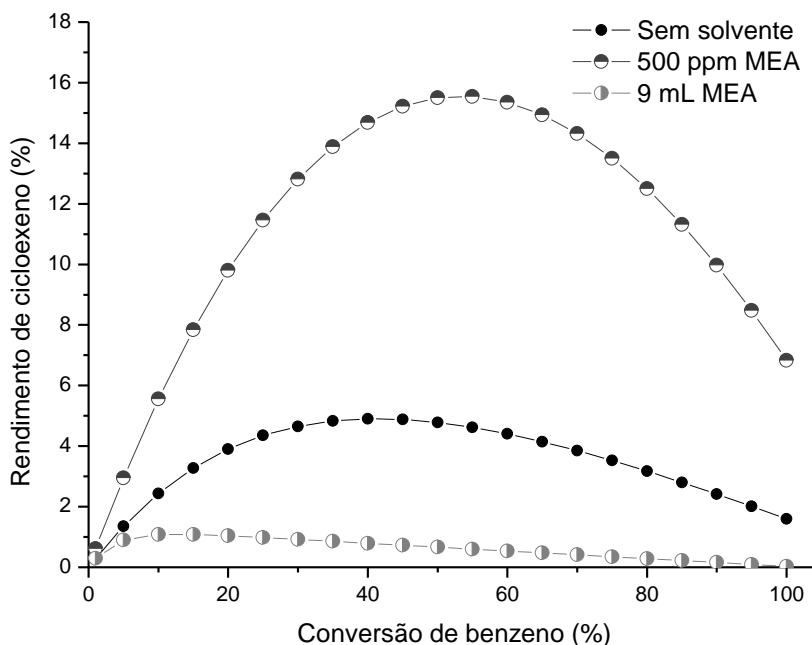


Figura 3.26 – Efeitos da adição do solvente MEA ao meio reacional em presença do catalisador Ru/Al₂O₃-UF

Estes resultados estão de acordo com o que foi observado por SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), que pesquisaram a adição de MEA ao sistema partindo de um caso sem solvente até concentrações de 2000 ppm e verificaram que 500 ppm é a concentração ótima deste solvente. Em concentrações menores, segundo os pesquisadores, a reação é muito rápida e o rendimento de cicloexeno é baixo. Por outro lado, para altas concentrações de MEA, os autores relatam reações muito lentas e com baixo rendimento. Portanto, assim como no estudo de SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), considerou-se como ótima a concentração de 500 ppm de MEA.

A Figura 3.27 apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para os catalisadores suportados em alumina em presença de 500 ppm de MEA no meio reacional.

Conforme se observa na Figura 3.27, a adição do solvente MEA resulta em um aumento significativo nos rendimentos de cicloexeno para os catalisadores suportados em alumina.

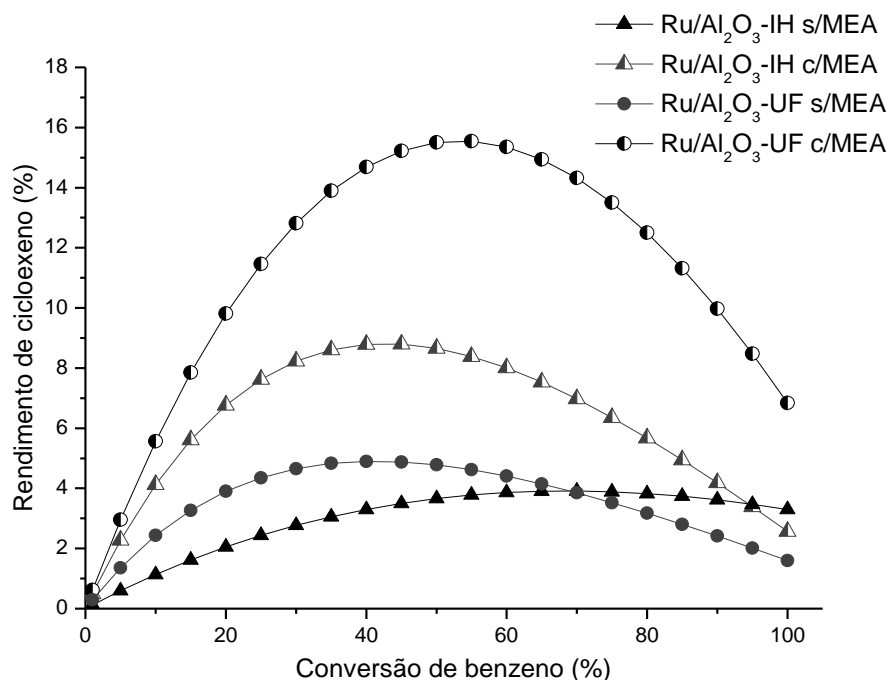


Figura 3.27 – Efeitos da adição do solvente MEA ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/Al₂O₃

Em particular, o catalisador preparado por impregnação incipiente, Ru/Al₂O₃-IH, apresentou baixo valor de $X_{\text{máx}}$ apesar do aumento de rendimento de cicloexeno. Em contrapartida, o catalisador preparado por impregnação úmida, Ru/Al₂O₃-UF, em presença de MEA, não somente apresentou o maior rendimento de cicloexeno observado neste trabalho como ainda apresentou expressivo aumento do valor de $X_{\text{máx}}$, em comparação com o caso sem solvente.

O mesmo comportamento pode ser verificado na Figura 3.28, que apresenta os resultados da evolução do rendimento de cicloexeno no decorrer da reação obtidos para os catalisadores suportados em céria em presença de 500 ppm de MEA no meio reacional.

Os catalisadores suportados em céria apresentam comportamentos distintos em presença do solvente, com destaque para o catalisador Ru/CeO₂-UF. Apesar de obter um rendimento de cicloexeno pouco mais baixo que o catalisador Ru/Al₂O₃-UF, observa-se que a presença de MEA é determinante para o desempenho deste catalisador.

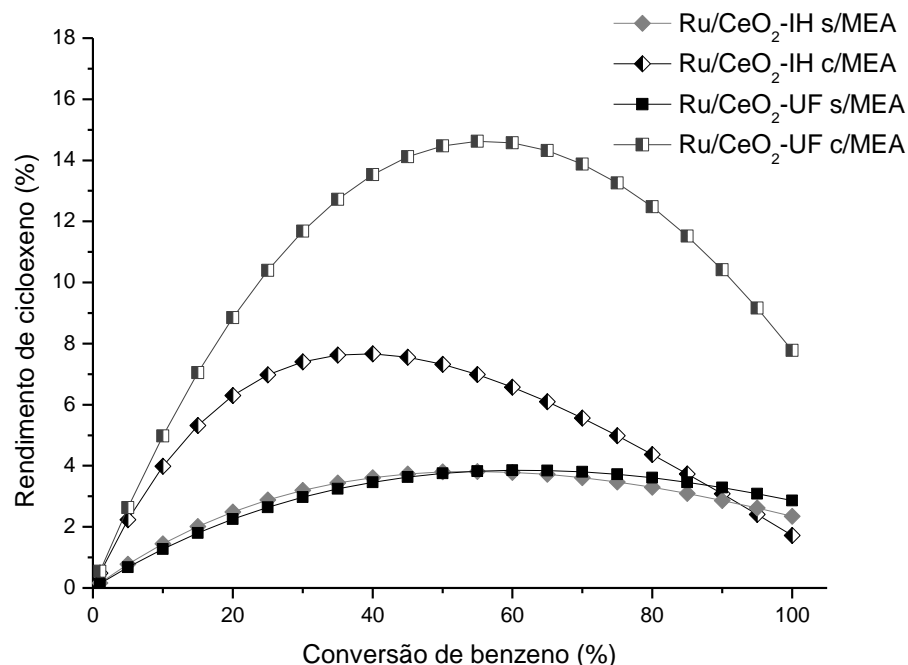


Figura 3.28 – Efeitos da adição do solvente MEA ao meio reacional em presença dos catalisadores Ru/CeO₂

De acordo com FAN et al. (2008), a pré-adsorção de aminas orgânicas na superfície do rutênio pode aumentar a seletividade de cicloexeno através da formação de ligações do tipo ponte de hidrogênio entre o cicloexeno e o solvente. Tais ligações enfraquecem a sobreposição dos elétrons π da dupla ligação do cicloexeno com o orbital d do rutênio, causando a dessorção do produto antes da posterior e indesejada hidrogenação a cicloexano.

A Tabela 3.20 apresenta os valores de taxa inicial da reação (V_0), seletividade inicial de cicloexeno (S_0), rendimento máximo de cicloexeno ($R_{\text{máx}}$) e conversão de benzeno quando o rendimento de cicloexeno é máximo ($X_{\text{máx}}$), obtidos para os catalisadores estudados em presença e ausência de MEA no meio reacional.

Através da Tabela 3.20, pode-se verificar que a adição de MEA, mesmo em quantidade baixa, diminui a taxa inicial da reação drasticamente para todos os catalisadores estudados. Em contrapartida, a seletividade inicial de cicloexeno e o rendimento máximo de cicloexeno são aumentados significativamente com a adição do solvente, ao passo que os valores de $X_{\text{máx}}$ apresentam pouca oscilação, com exceção para o catalisador Ru/Al₂O₃-IH, que apresentou diminuição substancial deste parâmetro.

Tabela 3.20 – Desempenho dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ com adição de MEA

Catalisador	V ₀ [*]		S ₀ (%)		R _{máx} (%)		X _{máx} (%)	
	sem MEA	com MEA	sem MEA	com MEA	sem MEA	com MEA	sem MEA	com MEA
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	0,54	0,47	13	50	3,8	8,7	70	45
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	4,56	0,56	30	63	5,0	16	40	50
Ru/CeO ₂ -IH	3,33	0,70	17	50	3,8	7,6	55	40
Ru/CeO ₂ -UF	2,08	0,44	14	56	4,0	15	60	55

*V₀ em (mol_{benz}.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹)

A Tabela 3.21 reúne os valores dos parâmetros k₁, k₂, k₃, α e β obtidos com os catalisadores estudados nos experimentos com e sem MEG. A expressão k₂/(k₁+k₃) representa a relação entre as taxas de hidrogenação do cicloexeno e do benzeno.

Tabela 3.21 – Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ com adição de MEA

Catalisador	k ₁ .10 ³ (min ⁻¹)		k ₂ .10 ³ (min ⁻¹)		k ₃ .10 ³ (min ⁻¹)		α=k ₂ /k ₁		β=k ₃ /k ₁		k ₂ /(k ₃ +k ₁)	
	sem MEA	com MEA	sem MEA	com MEA	sem MEA	com MEA	sem MEA	com MEA	sem MEA	com MEA	sem MEA	com MEA
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	1,2	1,3	9,6	8,5	8,4	1,3	8,0	6,5	7,0	1,0	1,0	3,3
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	7,8	2,9	94	8,7	18	1,7	12	3,0	2,3	0,6	3,6	2,0
Ru/CeO ₂ -IH	5,3	1,6	64	13	27	2,0	12	8,0	5,0	1,0	2,0	4,0
Ru/CeO ₂ -UF	4,2	2,3	42	6,9	25	1,8	10	3,0	6,0	0,8	1,4	1,7

Analisando a Tabela 3.21, é possível notar a redução nos valores de k₁, k₂ e k₃, para todos os catalisadores testados em presença de MEA, exceto para o catalisador Ru/Al₂O₃-IH que apresenta comportamento mais estável com relação aos parâmetros k₁ e k₂. Com a redução destes valores, pode-se notar a conseqüente diminuição dos parâmetros α e β, indicativos de um desempenho catalítico satisfatório. Embora todos os catalisadores testados tenham apresentado redução nos valores de α e β, destaca-se o catalisador Ru/Al₂O₃-UF pela redução no valor da relação entre as taxas de hidrogenação do

cicloexeno e do benzeno. Com estes resultados, aliados ao alto rendimento apresentado na Tabela 3.21, o referido catalisador sobressai entre os demais.

Em comparação com os solventes EDA, AET e NMP, os solventes MEG e MEA apresentam um efeito promotor mais pronunciado, aumentando o rendimento de cicloexeno. Para todos os sistemas catalíticos testados, com ou sem solvente adicionado ao meio reacional, os catalisadores preparados por impregnação úmida e reduzidos com formaldeído apresentaram os melhores desempenhos catalíticos em termos de atividade e seletividade, com destaque para o catalisador Ru/Al₂O₃-UF, fato que evidencia o efeito do suporte Al₂O₃.

Assim, são apresentados nas Figuras 3.29 e 3.30 uma comparação entre os principais resultados com os catalisadores Ru/CeO₂-UF e Ru/Al₂O₃-UF, respectivamente.

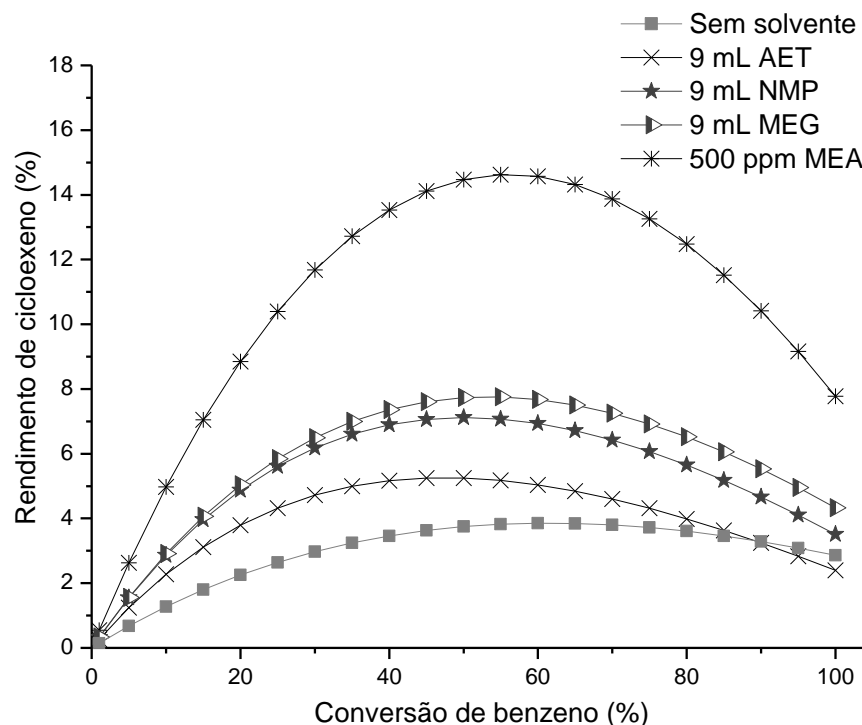


Figura 3.29 – Efeitos da adição dos solventes estudados sobre o sistema com o catalisador Ru/CeO₂-UF

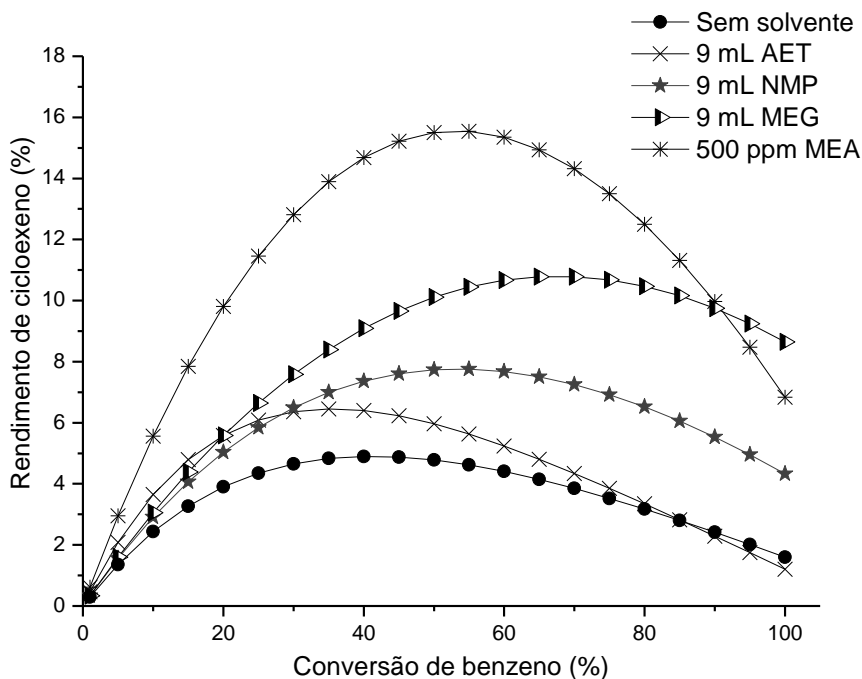


Figura 3.30 – Efeitos da adição dos solventes estudados sobre o sistema com o catalisador Ru/Al₂O₃-UF

Pode-se notar que os rendimentos obtidos com a adição de MEA ao meio reacional são notadamente mais elevados ao longo de toda a reação, para ambos os catalisadores Ru/CeO₂-UF e Ru/Al₂O₃-UF. Em termos gerais, o rendimento de cicloexeno segue a ordem: MEA > MEG > NMP > AET > sem solvente.

De acordo com SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) e FAN et al. (2008), aminas e alcoóis atuam no enfraquecimento da ligação entre o cicloexeno e o rutênio, facilitando sua dessorção e evitando, assim, a indesejada hidrogenação subsequente. Estes autores argumentam que tais solventes orgânicos interagem com o rutênio, de forma que os átomos de nitrogênio ou de oxigênio molecular transferem elétrons para o orbital d do metal, tornando-o enriquecido em elétrons, o que leva a uma dessorção mais fácil do cicloexeno. Os resultados obtidos no presente trabalho estão em concordância com tais hipóteses, pois os melhores solventes são justamente a amina e o álcool estudados.

A interação entre os átomos de N da amina e o rutênio parece ser mais intensa que a interação do metal com os átomos de O. Com efeito, os resultados mostram que a concentração de MEA, uma monoamina, deve ser baixa para que a atividade catalítica não seja comprometida. No caso da EDA, uma diamina, a taxa observada é tão baixa que

inviabilizaria o processo industrial. Já no caso do MEG, um diol, foi possível obter maiores rendimentos de cicloexeno para uma quantidade relativamente elevada do solvente (9 mL). Uma análise alternativa da interação entre os solventes e o catalisador pode ser realizada levando-se em consideração que a adsorção do benzeno no sólido é planar. Desta forma, as moléculas dos solventes EDA ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), MEA ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) e MEG ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) podem se ligar a mais de um átomo de Ru ao mesmo tempo, bloqueando a adsorção do benzeno, o que pode explicar a ocorrência de baixas taxas de reação quando da presença destes solventes.

Capítulo 4

Estudo da Separação dos Produtos

Os trabalhos que tratam da hidrogenação parcial do benzeno têm seu foco na estratégia de controle da reação para a obtenção de elevadas seletividades, com vistas à maior produção de cicloexeno. Conforme mencionado anteriormente, a reação de hidrogenação parcial do benzeno demanda um entendimento completo do que se passa no interior do reator químico, em particular de como o meio reacional e o catalisador interagem para formar o produto desejado. No entanto, a separação dos produtos de reação, notadamente quando da presença de solventes no meio reacional, tem recebido pouca atenção da parte dos pesquisadores.

Este processo de separação pode ser tão complexo e importante quanto a etapa de reação, pois envolve uma mistura de componentes de baixa volatilidade relativa, para a qual a destilação convencional não conduz à resultados satisfatórios. Desta forma, outros processos de separação, como a destilação extrativa ou azeotrópica, têm sido apontados e utilizados industrialmente.

Neste intuito, o presente Capítulo é dedicado à busca do melhor solvente, dentre aqueles estudados para a etapa de reação, no sentido de promover a separação dos produtos de reação. Para tanto, são analisadas as variáveis consumo de solvente, energia requerida no processo e recuperação de cicloexeno. As simulações foram realizadas empregando-se o *software* Aspen Plus[®] da Aspen Tech, considerando-se misturas de benzeno, cicloexeno, cicloexano, água e solvente oriundas de um reator contínuo processando a reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida.

Estudou-se neste trabalho apenas a destilação extrativa, uma vez que o solvente AET, recomendado por BERG (1995) como agente de separação na destilação azeotrópica, não formou misturas heterogêneas com os componentes orgânicos nas condições das simulações. Além disso, VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI (2000) apresentam que a destilação azeotrópica só é economicamente recomendada quando a quantidade de aromáticos na mistura excede 90 %, o que não ocorre neste processo. Desta forma, o emprego da técnica de destilação azeotrópica não foi avaliado.

4.1 – Balanço de massa para a unidade de separação

Em um primeiro momento, foi necessário definir a escala de produção, de forma a representar o processo do modo mais realista possível. As composições da corrente de processo alimentada à unidade de separação, para os diferentes casos, são baseadas nas composições obtidas nos experimentos apresentados no Capítulo 3.

De acordo com o relatório anual apresentado em 2007 pela empresa japonesa Asahi Kasei, líder mundial na produção de cicloexeno a partir do benzeno, a produção anual de cicloexanol, produto da hidratação catalítica do cicloexeno, foi de 170 mil toneladas. Admitindo-se que um terço do cicloexanol produzido seja oriundo do cicloexeno obtido por hidrogenação parcial do benzeno e sabendo-se que a estequiometria da reação $\text{cicloexeno} \rightarrow \text{cicloexanol}$ é 1:1 em base molar, uma produção anual de 46 mil toneladas de cicloexeno seria necessária para suprir tal demanda. Optou-se por aumentar em 10 % esta produção, chegando a 52 mil toneladas/ano, o que pode assegurar a produção anual, levando-se em conta a eficiência dos processos de separação. Adotou-se neste estudo eficiência de separação de 100 % para todas as colunas, quando se sabe que um processo real não apresenta tal eficiência. Supôs-se ainda que o ano produtivo desta empresa é de 330 dias, em turnos de 24 h, totalizando aproximadamente 8.000 horas de trabalho. Tal hipótese é condizente com a realidade industrial, uma vez que, anualmente, há uma parada da unidade de produção para limpeza e manutenção. Podem ainda ocorrer paradas não programadas, ocasionadas por fatores externos ao processo. Portanto, fixou-se que aproximadamente 6.500 kg/h de cicloexeno seriam produzidos pela reação e enviados à etapa de separação.

Em seguida, as correntes contendo os solventes foram determinadas em termos de vazão e composição mássicas. A aplicação do solvente EDA foi descartada, devido aos baixos rendimentos obtidos na etapa de reação. O AET não foi utilizado na destilação azeotrópica por não formar misturas heterogêneas com o sistema e, por ser mais volátil que os componentes do sistema, também não se enquadra como um solvente adequado para a destilação extrativa. Decidiu-se, portanto, utilizar os solventes NMP, MEG e MEA como agentes de separação por destilação extrativa.

Para o cálculo da composição de cada corrente, assumiu-se que a corrente deixaria o reator na condição de rendimento máximo de cicloexeno. Dentre os catalisadores

estudados, os dados utilizados neste Capítulo são relativos ao catalisador Ru/Al₂O₃-UF, que levou aos melhores desempenhos catalíticos, apresentados no Capítulo 3.

Portanto, para cada um dos solventes analisados, uma composição mássica específica (x) foi determinada através das relações apresentadas no Capítulo 2 (Equações 2.13 a 2.15), considerando-se que a concentração inicial do benzeno sempre foi a mesma (25 mL de benzeno em 30 mL de orgânicos ou 9,32 mol de benzeno/L). Desta forma, através das definições de $R_{\text{máx}}$, $X_{\text{máx}}$ e S , foram calculadas as concentrações de benzeno, cicloexano e cicloexeno e a composição mássica da fase orgânica. Como o meio reacional também contém água e solvente, inertes para a reação, foram consideradas as massas adicionadas destes para o cálculo da composição mássica (Tabela 4.1). Por exemplo, para o sistema com etilenoglicol, tomou-se a massa dos orgânicos (benzeno, cicloexano e cicloexeno), à qual se adicionaram as massas correspondentes a 9 mL de MEG e a 21 mL de água. O n-heptano não foi considerado neste estudo, por se tratar de um padrão interno para a cromatografia, além de não ter nenhum papel significativo para a reação ou na destilação dos componentes.

De posse da composição mássica na alimentação da unidade de separação, um balanço de massa simples (Figura 4.1) permitiu obter a vazão mássica total (M) da corrente de entrada, para ter uma vazão aproximada de 6.500 kg/h de cicloexeno. Admitiu-se que todos os componentes são separados com 100 % de pureza, o que não se observa na prática, mas é aceitável para as estimativas iniciais.

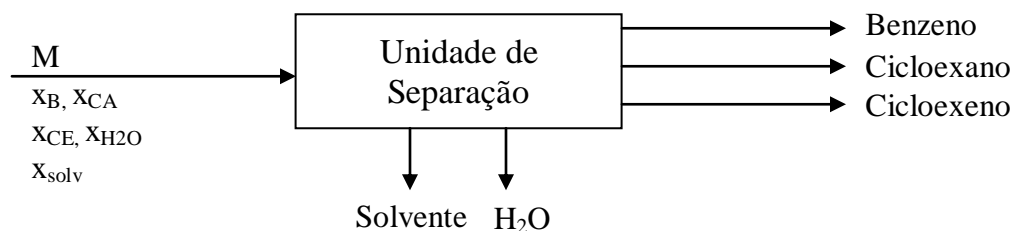


Figura 4.1 – Esquema simplificado da unidade de separação

Os valores calculados de vazão de alimentação da etapa de separação e da composição mássica das correntes são relacionados na Tabela 4.1. Observa-se que as composições mássicas das correntes são diferentes, o que se deve aos resultados obtidos nos testes catalíticos em presença de cada um destes solventes.

Tabela 4.1 – Dados da alimentação da unidade de separação

Solvente	Vazão de alimentação (t/h)	Composição mássica na alimentação (%)
NMP	257	<ul style="list-style-type: none"> · 14,4 benzeno · 16,4 cicloexano · 2,50 cicloexeno · 51,0 água · 15,7 NMP
MEG	196	<ul style="list-style-type: none"> · 9,40 benzeno · 20,4 cicloexano · 3,30 cicloexeno · 50,2 água · 16,7 MEG
MEA	97,6	<ul style="list-style-type: none"> · 17,1 benzeno · 15,7 cicloexano · 6,65 cicloexeno · 60,5 água · 0,050 MEA

4.2 – Destilação extrativa

Conforme mencionado anteriormente, os compostos NMP, MEG e MEA possuem características desejáveis em solventes empregados para a destilação extrativa. Adicionado à coluna de destilação em posição acima à da mistura que se deseja separar, o solvente altera a volatilidade relativa da mistura e arrasta um ou mais componentes para o fundo da coluna. Posteriormente, através de um processo de destilação simples, o solvente é separado do componente arrastado e é reciclado no sistema.

A seguir, são apresentadas as simulações realizadas com o uso dos referidos solventes. O objetivo desta parte do trabalho é verificar se o solvente utilizado no reator é capaz de separar satisfatoriamente os produtos da reação, além do benzeno não reagido.

É preciso ressaltar que não se considerou queda de pressão ao longo dos equipamentos da unidade de separação. Além disso, as operações de destilação foram otimizadas quanto às temperaturas, posições da alimentação e número de estágios teóricos,

de forma a maximizar a separação pretendida e minimizar a carga térmica requerida no refeedor.

4.2.1 – Separação com mono etanolamina (MEA)

A adição de MEA ao meio reacional possibilitou a obtenção dos maiores rendimentos de cicloexeno no presente trabalho. A MEA tem sido utilizada em diversos estudos, como um solvente adequado para uso na destilação extrativa. HARRIS et al. (2002) apontam a MEA como um solvente ideal para a separação de misturas acetona e metanol, assim como uma possibilidade potencial para a separação de cicloexano e etanol.

O fluxograma simplificado da simulação para a separação dos produtos, com o uso de MEA como solvente, é apresentado na Figura 4.2.

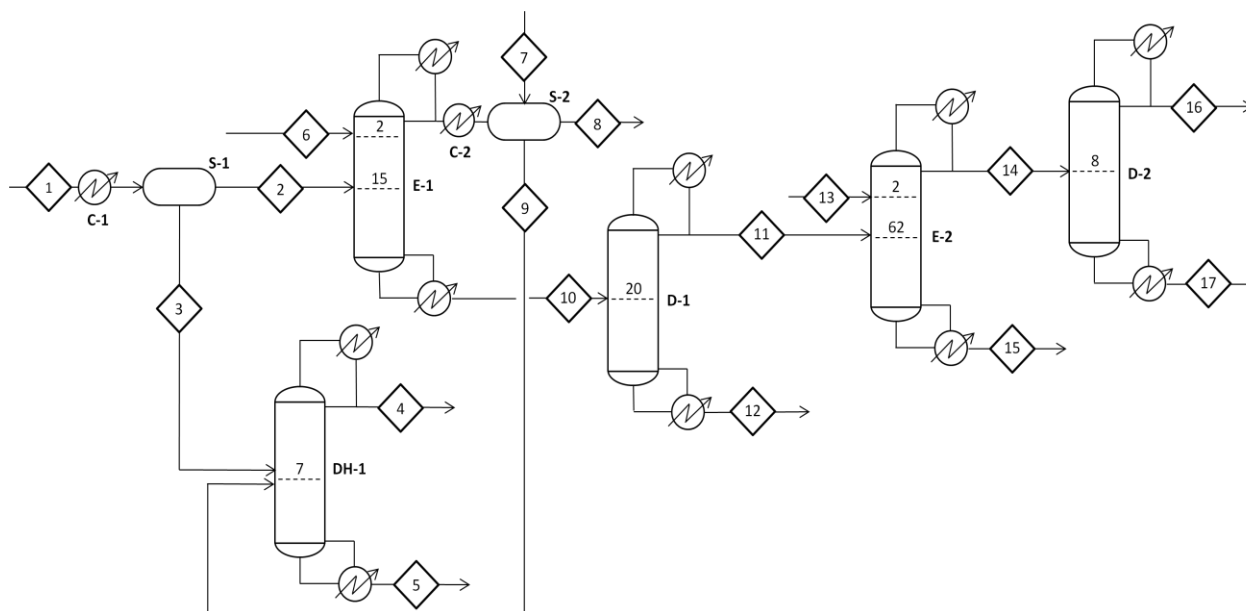


Figura 4.2 – Fluxograma simplificado para a destilação extrativa com MEA

A Tabela 4.2 reúne as características dos equipamentos do processo de destilação extrativa apresentado na Figura 4.2.

Tabela 4.2 – Características dos equipamentos para a destilação extrativa com MEA

Equipamento	Descrição	Número de estágios teóricos	Razão de refluxo mássica
S-1, S-2	Vasos separadores	-	-
C-1, C-2	Trocadores de calor	-	-
DH-1	Coluna de desidratação	15	2,0
E-1	Coluna extrativa	30	3,0
E-2	Coluna extrativa	80	3,0
D-1	Coluna de destilação	30	3,0
D-2	Coluna de destilação	15	3,0

No processo considerado, a corrente 1, oriunda do reator, cuja vazão e composição são apresentadas na Tabela 4.1, é resfriada e despressurizada para que entre no vaso separador S-1 com 30 °C e 1 atm, a fim de que as fases orgânica (corrente 2) e aquosa (corrente 3) sejam separadas. Este procedimento é importante, pois, em certos casos, a presença de água na alimentação pode prejudicar a operação da coluna. A corrente 3, que contém pequena quantidade de MEA, é enviada à coluna DH-1 para que a água seja separada e reciclada ao reator (corrente 4). O solvente é recuperado com alta pureza no fundo desta coluna (corrente 5). A corrente 2 é alimentada na primeira coluna extrativa (E-1), assim como o solvente (corrente 6). A corrente de topo desta coluna, rica em benzeno, é resfriada e enviada a outro vaso separador (S-2), ao qual também é alimentada uma corrente de água (7), para promover a remoção do MEA que foi arrastado. Desta forma, obtém-se benzeno com cerca de 99 % de pureza na corrente 8. A corrente 9, composta de água e MEA, é enviada à coluna DH-1 para a separação destes componentes. No fundo da coluna E-1, é obtida a corrente 10, que é direcionada à coluna D-1, para a remoção do MEA presente nesta corrente. A remoção do solvente é necessária, pois este influencia negativamente quando alimentado junto à corrente que se deseja separar. Assim, no fundo da coluna D-1, praticamente todo o solvente alimentado na coluna E-1 é recuperado com alta pureza (corrente 12) e pode ser reciclado. No topo da coluna D-1, a corrente 11, constituída de cicloexano, cicloexeno e uma pequena parte do benzeno não removido, é enviada para a coluna extrativa E-2. A destilação extrativa nesta coluna ocorre

com a adição da corrente 13. No topo deste equipamento, obtém-se a corrente 14, rica em cicloexeno e MEA, ainda que com alguma contaminação por cicloexano e benzeno. Esta corrente é então enviada para a coluna D-2, para a separação dos orgânicos voláteis do MEA. Como resultado, obtém-se a corrente 16 no topo, constituída por 97,7 % de cicloexeno e, no fundo (corrente 17), recupera-se o solvente com alta pureza. De volta à coluna E-2, a corrente 15 de fundo, composta de grande quantidade de MEA, cicloexano e uma parte de cicloexeno não pôde ser separada por nenhum outro processo.

A Tabela 4.3 apresenta os principais parâmetros das correntes deste processo.

Observa-se que o benzeno recuperado na corrente 8 possui elevado grau de pureza e pode ser retornado ao reator para um reprocessamento. Portanto, o solvente MEA é um excelente agente de arraste para o benzeno. Este composto é separado com relativa facilidade na primeira coluna de destilação e apenas uma pequena parte é perdida no processo.

Tabela 4.3 – Parâmetros das correntes do processo de destilação extrativa com MEA

	Correntes							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura (°C)	100	30,0	30,0	77,9	169	80,0	30,0	30,0
Pressão (bar)	50,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vazão mássica (kg/h)	97.559	38.454	59.105	59.662	48,20	17.300	350,0	16.599
Vazão mássica (kg/h)								
Benzeno	16.692	16.638	54,42	61,66	-	-	-	16.540
Cicloexano	15.307	15.305	1,562	1,567	-	-	-	22,00
Cicloexeno	6.497	6.495	2,310	2,311	-	-	-	4,096
Água	59.013	14,94	58.999	59.353	-	-	350,0	10,40
MEA	48,78	0,640	48,14	243,2	48,20	17.300	-	22,49
Fração mássica								
Benzeno	0,171	0,433	0,001	0,001	-	-	-	0,996
Cicloexano	0,157	0,398	-	-	-	-	-	0,001
Cicloexeno	0,067	0,169	-	-	-	-	-	-
Água	0,605	-	0,998	0,995	-	-	1,00	0,001
MEA	0,001	-	0,001	0,004	1,00	1,00	-	0,001

**Tabela 4.3 – Parâmetros das correntes do processo de destilação extrativa com MEA
(continuação)**

	Correntes								
	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Temperatura (°C)	30,0	105	80,7	169	75,0	89,4	169	82,3	169
Pressão (bar)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vazão mássica (kg/h)	605,1	38.900	21.865	17.035	7,00.10 ⁶	6.800	7,02.10 ⁶	5.716	1.084
Vazão mássica (kg/h)									
Benzeno	7,243	90,68	90,68	-	-	90,68	-	90,68	-
Cicloexano	0,005	15.283	15.283	0,001	-	41,76	15.242	41,76	-
Cicloexeno	0,001	6.491	6.491	-	-	5.583	907,61	5.583	-
Água	354,5	-	-	-	-	-	-	-	-
MEA	243,3	17.035	-	17.035	7,00.10 ⁶	1.084	7,02.10 ⁶	0,007	1.084
Fração mássica									
Benzeno	0,012	0,002	0,004	-	-	0,013	-	0,016	-
Cicloexano	-	0,393	0,699	-	-	0,006	0,002	0,007	-
Cicloexeno	-	0,167	0,297	-	-	0,821	-	0,977	-
Água	0,586	-	-	-	-	-	-	-	-
MEA	0,402	0,438	-	1,00	1,00	0,159	0,998	-	1,00

É possível verificar que esse solvente apresenta baixa eficiência de separação quando a mistura é composta de cicloexano e o cicloexeno, com perda de 907 kg/h de cicloexeno na corrente 15. Neste caso, a massa de solvente a ser adicionada, para que haja separação entre estes componentes, é muito alta (7,02.10⁶ kg/h) e a recuperação de cicloexeno não é satisfatória. Não foi possível adicionar outra coluna de destilação para recuperar o cicloexano da corrente 15, devido à grande vazão mássica de MEA.

A Tabela 4.4 apresenta as cargas térmicas nos trocadores de calor utilizados neste processo. Observa-se que o maior consumo de energia do processo está localizado no refeedor da coluna E-2 (611 MW). Esta demanda energética se deve à necessidade de aquecimento da corrente 15, cuja vazão é extremamente alta e composta quase exclusivamente de MEA que possui elevado ponto de ebulição. Neste processo, tal como apresentado na Figura 4.2, não foi realizado um estudo de integração energética entre as correntes. Este estudo permite diminuir a demanda energética, através do uso de determinadas correntes de processo, ao invés do uso direto de correntes de utilidades. No

entanto, a integração energética dos processos estudados não foi realizada neste trabalho para que se tenha conhecimento da demanda de energia total em cada simulação.

Tabela 4.4 – Consumo energético no processo de destilação extrativa com MEA

Equipamentos	Carga térmica (MW)	
	Resfriadores e Condensadores	Refrervedores
C-1	6,32	-
C-2	0,409	-
DH-1	117	120
E-1	7,71	9,41
E-2	3,97	611
D-1	8,79	9,50
D-2	2,36	2,41
Total	147	753

Na Tabela 4.5 são listados os principais parâmetros de análise deste processo, em particular a recuperação do produto e do benzeno não reagido, suas purezas e os consumos de energia e de solvente para extração. Pode-se observar que a recuperação do cicloexeno, produto desejado, é baixa, acompanhada por uma perda de 914 kg/h. Tem-se ainda que a pureza do cicloexeno separado é de 97,7 % em massa, considerada baixa para a especificação industrial. Através dos dados da Tabela 4.3, pode-se verificar que o principal contaminante da corrente de cicloexeno (corrente 16) é o benzeno, que não foi separado de modo eficaz na coluna E-1. Conclui-se, portanto, que uma separação eficiente do benzeno na primeira coluna extrativa é determinante para a qualidade do produto final. Com relação ao benzeno, observa-se que sua recuperação no processo é elevada, com perda de apenas 152 kg. A corrente de benzeno recuperado (corrente 8) possui alta pureza e pode ser reciclada à alimentação do reator químico.

No processo de destilação com uso de MEA não se obteve uma corrente de cicloexano com pureza aceitável industrialmente (acima de 98 %). Este fato se deve principalmente à ineficiência do solvente na separação da mistura cicloexano-cicloexeno.

Tabela 4.5 – Parâmetros de análise do processo de destilação extrativa com MEA

Parâmetros	Valores
Recuperação de cicloexeno (kg cicloexeno recuperado/kg cicloexeno alimentado)	0,859
Recuperação de benzeno (kg benzeno recuperado/kg benzeno alimentado)	0,991
Perda de cicloexeno (kg/h)	914
Perda de benzeno (kg/h)	152
Pureza do cicloexeno recuperado (%)	97,7
Pureza do benzeno recuperado (%)	99,6
Consumo de solvente (kg/h)	7,02.10 ⁶
Consumo total de energia (MW)	900

O solvente MEA se mostrou seletivo para o benzeno, alterando a volatilidade relativa da mistura cicloexano-cicloexeno, de forma que o benzeno é eficientemente recuperado no topo da primeira coluna extrativa. No entanto, o solvente não se mostrou capaz de separar os produtos da reação de forma satisfatória, mesmo com a adição de uma vazão extremamente grande na coluna E-2. Em razão desta alimentação, o consumo energético aumenta consideravelmente e torna o processo economicamente desvantajoso, seja pelo custo dos equipamentos para comportar uma vazão tão elevada, seja pelo custo de utilidades para suprir a carga térmica do refeedor da coluna E-2. Desta forma, conclui-se que, embora a adição de MEA ao meio reacional leve a elevados rendimentos de cicloexeno, este solvente não é eficiente como agente de separação da mistura estudada, nas condições avaliadas no presente trabalho.

4.2.2 – Separação com n-metil-2-pirrolidona (NMP)

O uso do NMP no meio reacional promoveu um aumento satisfatório no rendimento de cicloexeno e pode ser um eficiente solvente de extração para a destilação extrativa de cicloexano e cicloexeno, de acordo com KANDA et al. (1996).

O fluxograma simplificado da simulação do processo de destilação extrativa dos componentes com o uso de NMP como solvente é apresentado na Figura 4.3.

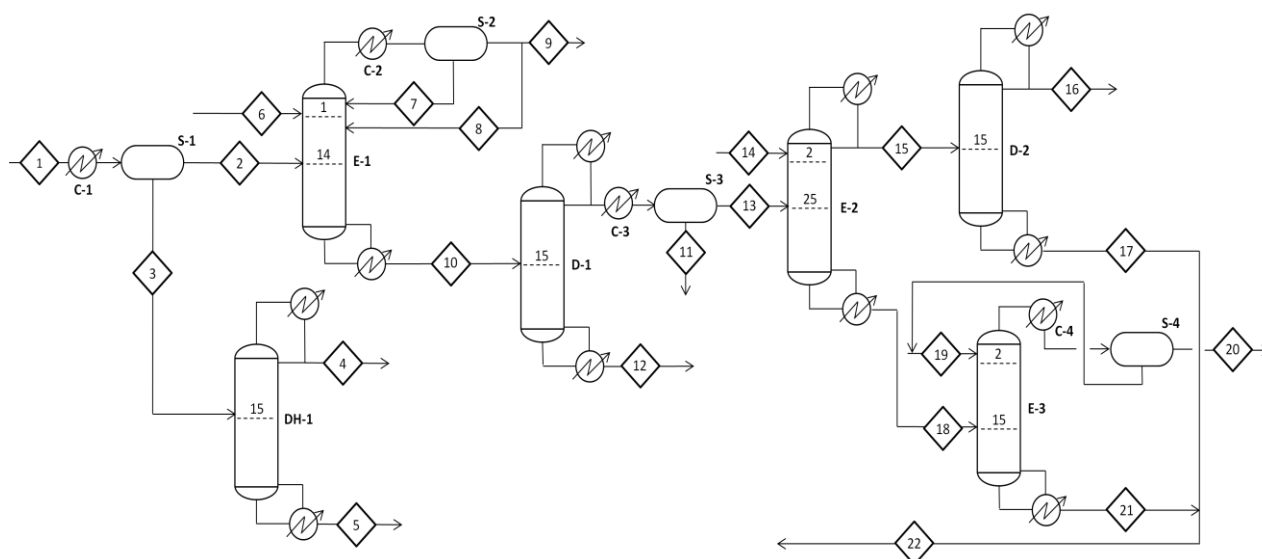


Figura 4.3 – Fluxograma simplificado para a destilação extrativa com NMP

A Tabela 4.6 reúne as características dos equipamentos do processo de destilação extrativa apresentado na Figura 4.3.

Tabela 4.6 – Características dos equipamentos para destilação extrativa com NMP

Equipamento	Descrição	Número de estágios teóricos	Razão de refluxo mássica
S-1 a S-4	Vasos separadores	-	-
C-1 a C-4	Trocadores de calor	-	-
DH-1	Coluna de desidratação	30	3,0
E-1	Coluna extrativa	30	1,3*
E-2	Coluna extrativa	50	5,0
E-3	Coluna extrativa	30	1,1*
D-1	Coluna de destilação	30	3,0
D-2	Coluna de destilação	30	3,0

* Refluxo externo

No processo de destilação extrativa com NMP, a corrente 1 (saída do reator) é resfriada e despressurizada e enviada para o vaso separador S-1, onde a fase orgânica é

retirada (corrente 2) e enviada à primeira coluna extrativa (E-1). A fase aquosa separada em S-1 (corrente 3) é enviada para a coluna de desidratação DH-1, na qual a água é obtida no topo (corrente 4) e o solvente NMP no fundo (corrente 5). Estes componentes separados podem ser reciclados ao reator ou ainda aproveitados em outras etapas da separação. Na coluna E-1, uma corrente de solvente NMP e água (corrente 6) é alimentada no topo. Neste caso, a presença de uma pequena quantidade de água no solvente de extração é benéfica ao processo (KANDA et al., 1996) de modo que as correntes 4 e 5 podem ser combinadas para serem adicionadas à coluna E-1, tornando o processo integrado. A integração do processo não foi feita para esta simulação, mas a possibilidade de integração é evidente. No topo da coluna E-1, obtém-se uma corrente de vapor que é condensada e subresfriada pelo trocador de calor C-2, sendo posteriormente enviada ao vaso separador S-2 para a recuperação da água que retorna à coluna através da corrente 7. Por se tratar de um condensador externo, a razão de refluxo desta coluna é determinada pela vazão da corrente 8, sendo que a corrente 9, de mesma composição, contém o cicloexano recuperado pela coluna E-1 com alta pureza. Este procedimento de refluxo externo é sugerido por KANDA et al. (1996) como forma de obter produto de maior pureza no topo quando o NMP é utilizado como solvente. A corrente de fundo da coluna E-1 contém benzeno, cicloexeno, NMP e uma fração de cicloexano não separado, além de água. Para dar prosseguimento à separação dos componentes, o NMP deve ser removido desta corrente. Para tanto, a corrente 10 é enviada à coluna D-1. No fundo desta coluna, o NMP é recuperado com alta pureza (corrente 12) e pode ser reciclado para o reator ou para outra coluna extrativa. No topo desta coluna, os componentes orgânicos são removidos juntamente com a água, resfriados e enviados para o vaso separador S-3, no qual a água é retirada através da corrente 11. A corrente 13, composta de benzeno e cicloexeno, além de pequenas frações de cicloexano e água, é enviada para a segunda coluna extrativa (E-2) para separação do benzeno e do cicloexeno. Nesta coluna, uma grande vazão de solvente (corrente 14) é adicionada para promover a separação desejada. Na E-2, a presença de água no solvente é prejudicial ao processo, portanto apenas solvente puro é adicionado. A corrente de topo (corrente 15) é composta por benzeno de baixa pureza contaminado por NMP. Para se obter uma corrente de benzeno mais pura, a corrente 15 é enviada à coluna D-2, no topo da qual se obtém benzeno com pureza satisfatória (corrente 16), ainda que contaminado pelo cicloexeno não separado na

coluna E-1. De volta à coluna E-2, a corrente de fundo (corrente 18), rica em cicloexeno e NMP, é enviada para a coluna E-3. A coluna E-3 é alimentada também pela corrente 19, rica em água, proveniente do vaso separador S-4. Devido ao fato do simulador Aspen Plus® trabalhar em estado estacionário, é possível que uma corrente que deixa o topo da coluna seja retornada em parte para a alimentação. Em condições reais, seria necessário, em um primeiro momento, que a corrente 19 fosse composta de água pura até que a coluna E-3 estivesse em estado estacionário. Somente então, a corrente aquosa do S-4 seria direcionada para a alimentação da coluna. Com a adição da corrente 19, a coluna E-3 tem seu comportamento parecido ao de uma coluna de absorção. A corrente de topo desta coluna é subresfriada e enviada ao vaso separador S-4 que remove a água da corrente de cicloexeno resultando em um produto de alta pureza (corrente 20). As correntes de fundo da coluna E-3, corrente 21, e da coluna D-2, corrente 17, são compostas por NMP recuperado com alta pureza e que pode ser reciclado ao processo ou enviado à armazenagem (corrente 22).

Como se verifica no processo detalhado acima e na Tabela 4.7, o NMP apresenta-se como um solvente seletivo para o cicloexano, separando-o com relativa facilidade através do arraste da mistura benzeno e cicloexeno para o fundo da coluna E-1. KANDA et al. (1996) relataram esta seletividade para cicloexano, porém, a massa de NMP exigida para a extração na coluna E-1 é bastante elevada (155 t/h), o que acarreta em um custo de operação significativo para o processo. Assim, pode-se dizer que o NMP é seletivo para cicloexano, porém a quantidade de solvente que deve ser adicionada para obter uma pureza satisfatória dificulta a aplicação deste solvente em escala industrial. KANDA et al. (1996) realizaram somente ensaios de laboratório e simulações com baixas vazões de alimentação e compostas apenas por cicloexano e cicloexeno em quantidades equimolares. Os autores não utilizaram o NMP na destilação extrativa de misturas ternárias ou mesmo binárias envolvendo o benzeno.

Observa-se que a presença do benzeno é de grande importância, pois a destilação extrativa da mistura benzeno-cicloexeno é notavelmente difícil. De fato, como se pode observar na Tabela 4.7, uma elevada massa de solvente ($5,16 \cdot 10^6$ kg/h) é necessária para que o cicloexeno seja arrastado da mistura e o benzeno possa ser removido pelo topo da coluna E-2.

Tabela 4.7 – Parâmetros das correntes do processo de destilação extrativa com NMP

	Correntes							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura (°C)	100	30,0	30,0	27,5	204	116	30,0	30,0
Pressão (bar)	50,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vazão mássica (kg/h)	257.219	87.113	170.106	131.556	38.550	160.000	27.341	250.328
Vazão mássica (kg/h)								
Benzeno	37.040	36.642	397,6	397,6	-	-	0,808	2.464
Cicloexano	42.184	42.147	36,67	36,67	-	-	1,915	247.722
Cicloexeno	6.430	6.414	16,33	16,33	-	-	-	27,74
Água	131.182	75,99	131.106	131.106	-	5.000	26.904	36,59
NMP	40.383	1.833	38.550	-	38.550	155.000	434,5	76,99
Fração mássica								
Benzeno	0,144	0,421	0,002	0,003	-	-	-	0,010
Cicloexano	0,164	0,484	-	-	-	-	-	0,990
Cicloexeno	0,025	0,074	-	-	-	-	-	-
Água	0,510	0,001	0,771	0,997	-	0,031	0,984	-
NMP	0,157	0,021	0,227	-	1,00	0,969	0,016	-

**Tabela 4.7 – Parâmetros das correntes do processo de destilação extrativa com NMP
(continuação)**

	Correntes							
	9	10	11	12	13	14	15	16
Temperatura (°C)	30,0	108	30,0	204	30,0	50,0	78,5	72,1
Pressão (bar)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vazão mássica (kg/h)	42.111	205.000	5.049	156.820	43.131	5,01.10 ⁶	38.981	36.697
Vazão mássica (kg/h)								
Benzeno	414,5	36.228	7,902	-	36.220	-	36.174	36.174
Cicloexano	41.673	473,5	-	-	473,5	-	473,5	473,5
Cicloexeno	4,666	6.409	0,202	-	6.409	-	21,76	21,76
Água	6,155	5.069	5.041	-	28,57	-	28,56	28,56
NMP	12,95	156.820	-	156.820	-	5,01.10 ⁶	2.284	0,007
Fração mássica								
Benzeno	0,010	0,177	0,002	-	0,840	-	0,928	0,986
Cicloexano	0,990	0,002	-	-	0,011	-	0,012	0,013
Cicloexeno	-	0,031	-	-	0,149	-	0,001	0,001
Água	-	0,025	0,998	-	0,001	-	0,001	0,001
NMP	-	0,765	-	1,00	-	1,00	0,059	-

**Tabela 4.7 – Parâmetros das correntes do processo de destilação extrativa com NMP
(continuação)**

	Correntes					
	17	18	19	20	21	22
Temperatura (°C)	204	203	30,0	30,0	204	204
Pressão (bar)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vazão mássica (kg/h)	2.284	5,01.10 ⁶	119.901	6.436	5,00.10 ⁶	5,01.10 ⁶
Vazão mássica (kg/h)						
Benzeno	-	46,09	2,061	46,09	-	-
Cicloexano	-	-	-	-	-	-
Cicloexeno	-	6.388	28,02	6.387	0,431	0,431
Água	-	0,011	119.825	2,073	-	-
NMP	2.284	5,00E+06	45,62	0,429	5,00E+06	5,01E+06
Fração mássica						
Benzeno	-	-	-	0,003	-	-
Cicloexano	-	-	-	-	-	-
Cicloexeno	-	0,001	-	0,992	-	-
Água	-	-	1,00	-	-	-
NMP	1,00	0,999	-	-	1,00	1,00

De acordo com VEGA et al. (1997), a seletividade do NMP é muito maior para o cicloexano do que para os demais componentes do sistema. Assim, uma mistura cicloexano-cicloexeno é separada com certa facilidade, o que está de acordo com KANDA et al. (1996). No entanto, quando o benzeno é analisado, os autores observaram uma diminuição na seletividade do solvente, ou seja, maior massa de solvente é necessária para promover a extração, resultado verificado por este trabalho (Tabela 4.7).

Além do referido custo de matéria prima devido à grande vazão de solvente, o NMP é um composto de alto ponto de ebulição, fator que, aliado à massa utilizada, acarreta em um alto consumo de energia. A Tabela 4.8 apresenta o consumo de energia de todos os equipamentos do processo de destilação extrativa com uso de NMP.

Tabela 4.8 – Consumo energético do processo de destilação extrativa com NMP

Equipamentos	Carga térmica (MW)	
	Resfriadores e Condensadores	Refrervedores
C-1	16,4	-
C-2	54,4	-
C-3	0,907	-
C-4	86,0	-
DH-1	374	379
E-1	-	51,7
E-2	29,6	451
E-3	-	87,9
D-1	32,7	40,1
D-2	16,7	55,5
Total	610	1.065

Conforme esperado, as colunas DH-1 (753 MW) e E-2 (480,6 MW) apresentam maior necessidade de suprimento de energia, principalmente o refrervedor da coluna E-2 (451 MW), equipamento que lida com o aquecimento da alta vazão de NMP necessária para a separação da mistura benzeno-cicloexeno. Observa-se que a coluna E-3 e o condensador C-4 (174 MW), apesar de receberem uma grande quantidade de NMP vinda da coluna E-2, não apresentam consumo energético tão alto quanto a coluna precedente. Este fato se deve à grande quantidade de água adicionada à coluna, que ocasiona a diminuição da temperatura no refrervedor, promovendo um decréscimo na energia requerida (EISENLOHR e MÜLLER, 1968).

Na Tabela 4.9 são listados os principais parâmetros da análise deste processo, em particular a recuperação dos produtos e do benzeno não reagido, suas purezas e os consumos de energia e de solvente para extração. Analisando esta Tabela, pode-se verificar que neste processo a recuperação dos componentes foi sempre acima de 95 % com alta pureza em suas respectivas correntes.

Tabela 4.9 – Parâmetros de análise do processo de destilação extrativa com NMP

Parâmetros	Valores
Recuperação de cicloexeno (kg cicloexeno recuperado/kg cicloexeno alimentado)	0,993
Recuperação de benzeno (kg benzeno recuperado/kg benzeno alimentado)	0,977
Recuperação de cicloexano (kg cicloexano recuperado/kg cicloexano alimentado)	0,988
Perda de cicloexeno (kg/h)	43,4
Perda de benzeno (kg/h)	866
Perda de cicloexano (kg/h)	511
Pureza do cicloexeno (%)	99,2
Pureza do benzeno (%)	98,6
Pureza do cicloexano (%)	99,0
Consumo de solvente (kg/h)	$5,16 \cdot 10^6$
Consumo de água em colunas extrativas (kg/h)	124.825
Consumo de energia (MW)	1.675

O processo de destilação extrativa ocasionou uma perda de aproximadamente 43 kg/h de cicloexeno, enquanto que as perdas de benzeno e cicloexano foram superiores a 1.300 kg/h, aproximadamente. Uma demanda de solvente menor àquela registrada para a destilação extrativa com MEA é observada ($5,16 \cdot 10^6$ kg/h e $7,02 \cdot 10^6$ kg/h, respectivamente), e o consumo de energia é cerca de duas vezes maior (1.675 MW e 900 MW, respectivamente). Este fato está ligado à maior temperatura de ebulição do NMP (202 °C) frente ao MEA (170 °C). Neste processo há ainda o consumo de água como co-solvente de extração (coluna E-1) ou como agente de separação (coluna E-3).

De uma forma geral, o uso do NMP na destilação extrativa da mistura benzeno-cicloexano-cicloexeno apresenta um consumo energético elevado aliado a uma grande vazão de solvente necessária para promover a separação. Em comparação com o processo de destilação extrativa com MEA, o NMP apresenta a vantagem de separar todos os componentes com satisfatória pureza (acima de 98 %), sendo inclusive possível recuperar praticamente todo o NMP adicionado. A desvantagem na utilização do NMP está na baixa

seletividade do solvente para os componentes da mistura, o que está relacionado à sua baixa solubilidade em cada um dos componentes.

4.2.3 – Separação com monoetilenoglicol (MEG)

O monoetilenoglicol é um solvente utilizado para destilação extrativa de diversas misturas devido às suas características físico-químicas adequadas a esta aplicação. A adição de MEG ao meio reacional na hidrogenação parcial do benzeno promoveu um aumento significativo no rendimento de cicloexeno desta reação e, portanto, o uso deste solvente na destilação extrativa da mistura reacional é interessante do ponto de vista industrial.

O fluxograma do processo de destilação extrativa da mistura benzeno-cicloexano-cicloexeno utilizando MEG é apresentada na Figura 4.4.

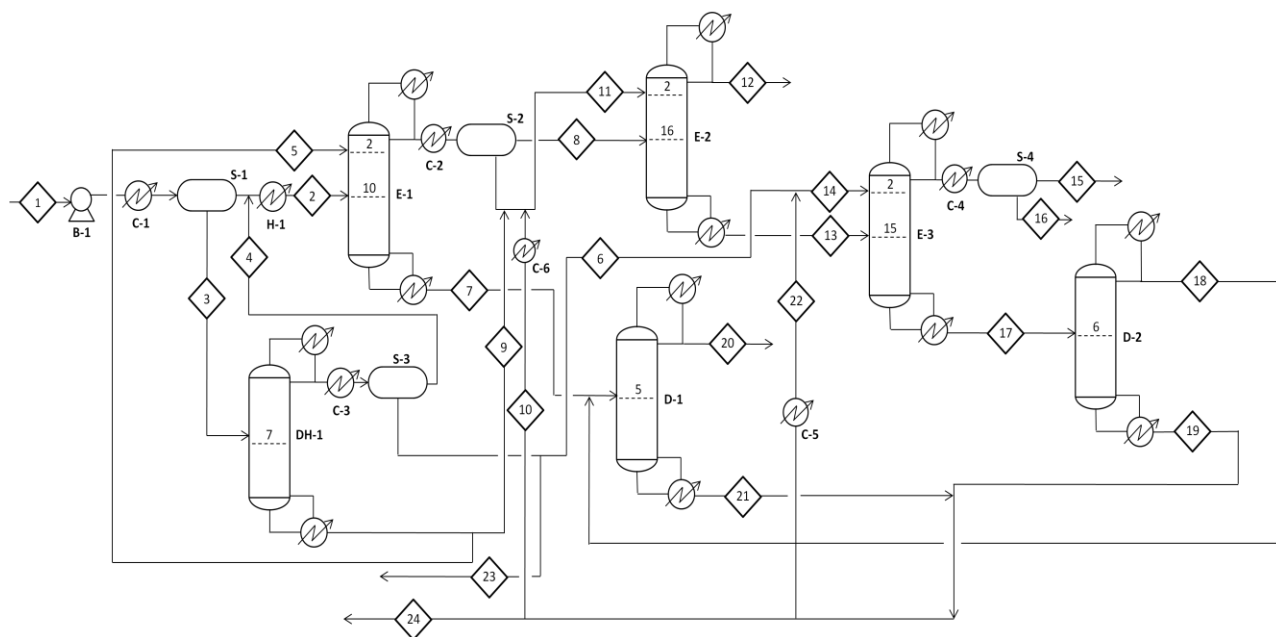


Figura 4.4 – Fluxograma integrado para a destilação extrativa com MEG

A Tabela 4.10 apresenta as características dos equipamentos presentes no processo de destilação extrativa apresentado na Figura 4.4.

Tabela 4.10 – Características dos equipamentos para a destilação extrativa com MEG

Equipamento	Descrição	Número de estágios teóricos	Razão de refluxo mássica
S-1 a S-4	Vasos separadores	-	-
C-1 a C-4 e H-1	Trocadores de calor	-	-
B-1	Turbina	-	-
DH-1	Coluna de desidratação	15	2,0
E-1	Coluna extrativa	50	3,0
E-2	Coluna extrativa	22	3,0
E-3	Coluna extrativa	25	3,0
D-1	Coluna de destilação	10	3,0
D-2	Coluna de destilação	30	3,0

No processo de destilação extrativa com uso de MEG, a corrente 1 (oriunda do reator) passa pela turbina B-1 na qual a pressão é reduzida de 50 para 1 bar. A energia recuperada nesta turbina pode ser utilizada para a manutenção da pressão no reator através da compressão do hidrogênio alimentado ao equipamento. Como consequência da descompressão na turbina B-1, a temperatura desta corrente diminui e a corrente é enviada ao trocador de calor C-1 para ser resfriada ainda mais com o objetivo de facilitar a separação de fases que ocorre no vaso separador S-1. A corrente aquosa efluente deste vaso (corrente 3) é constituída principalmente de água, MEG e uma pequena fração de benzeno, cicloexano e cicloexeno. Esta mistura é enviada à coluna de desidratação DH-1 na qual o MEG é obtido no fundo da coluna com alta pureza. Esta corrente é dividida e a corrente 5 é enviada à primeira coluna extrativa (E-1). A corrente de topo da coluna DH-1 é subresfriada no trocador C-3 e enviada ao vaso separador S-3 que atua como concentrador dos orgânicos arrastados na corrente 3. A corrente 4 que parte do S-3 é composta quase exclusivamente de orgânicos e é adicionada à corrente de orgânicos efluente do vaso S-1. Esta nova corrente 2 é então aquecida no trocador de calor H-1 e alimentada na primeira coluna extrativa (E-1). O pré-aquecimento da corrente 2 auxilia na separação de fases na coluna E-1 e também reduz a carga térmica do refeedor desta coluna. A corrente de fundo da coluna E-1 (corrente 7) é composta por MEG e cicloexeno, arrastado pelo solvente. Esta

mistura é alimentada na coluna D-1, concentradora de produto final. De volta à coluna E-1, a corrente de topo, composta de benzeno e cicloexano, além de uma parte de MEG e de cicloexeno, é subresfriada no trocador de calor C-2 e enviada ao vaso separador S-2. Neste vaso, a corrente de fundo, composta quase exclusivamente de MEG, é removida, pois não há vantagem em alimentá-la na coluna E-2 juntamente com a corrente de benzeno-cicloexano. Assim, esta corrente sendo separada pode fazer parte da corrente de solvente alimentada na coluna E-2 e diminuir a quantidade de MEG puro adicionada ao processo. A corrente de solvente alimentada na coluna E-2 (corrente 11) conta ainda com a corrente 9, vinda do fundo da coluna DH-1, e corrente 10, parte do MEG recuperado ao final do processo. De volta ao vaso S-2, a corrente de orgânicos (corrente 8) é alimentada diretamente na segunda coluna de extração (E-2). No topo desta coluna, obtém-se uma corrente de cicloexano de alta pureza (corrente 12) que pode ser enviada à armazenagem. No fundo da coluna E-2, uma corrente contendo MEG, benzeno e uma pequena parte de cicloexeno (corrente 13) é enviada à terceira coluna de extração. Nesta coluna, o solvente MEG recuperado do processo (corrente 22) é misturado com uma parte da água recuperada no vaso separador S-3 (corrente 6) e compõe a corrente 14. A corrente de topo da coluna E-3 é subresfriada pelo trocador de calor C-4 e enviada ao vaso separador S-4. A partir deste vaso, uma corrente de benzeno com alta pureza (corrente 15) é obtida e pode ser reciclada ao reator. Obtém-se ainda uma corrente rica em MEG e água (corrente 16) que pode ser enviada à coluna DH-1 para separação dos componentes ou ainda pode ser enviada para tratamento de efluentes. A corrente de fundo da coluna E-3 (corrente 17) é constituída de MEG e cicloexeno não separado na coluna E-1. De forma a recuperar este cicloexeno e garantir o máximo de produtividade da unidade, a corrente 17 é enviada à coluna D-2 para separação entre o MEG e o cicloexeno. A corrente de topo (corrente 18) é enviada à coluna D-1 para concentração do cicloexeno. Nesta coluna, o cicloexeno é obtido no topo (corrente 20) com alta pureza, enquanto que, no fundo (corrente 21), obtém-se MEG também com alta pureza. Esta corrente une-se à corrente 19, também constituída de MEG com alta pureza e proveniente da coluna D-2, sendo, então, todo o MEG recuperado. A partir desta corrente de MEG recuperado, são obtidas as correntes 22 e 10, já mencionadas. Os trocadores de calor C-5 e C-6, respectivamente, resfriam as correntes 22 e 10 de modo a otimizar o processo. Por fim, as correntes 23 e 24 correspondem respectivamente ao MEG e

à água recuperados no processo de destilação extrativa. Este processo pode ser considerado integrado, pois as correntes de solvente e água recuperadas são reaproveitadas no processo. Esta possibilidade foi sugerida para os processos de destilação extrativa com MEA e NMP, porém não havia sido implementada. Salienta-se que a integração neste processo é apenas de ordem mássica, não tendo sido feita a integração energética do processo.

A Tabela 4.11 reúne os principais parâmetros das correntes de processo representadas na Figura 4.4.

Neste processo, a recuperação de todos os componentes da mistura inicial vinda do reator é possível e os produtos são obtidos com alto grau de pureza (acima de 99 %), podendo ser comercializados (cicloexano e cicloexeno) ou reciclados para a reação, caso do benzeno, do MEG e da água. Observa-se que a quantidade de equipamentos, principalmente trocadores de calor, aumenta devido à integração entre as correntes de solvente recuperado.

Tabela 4.11 – Parâmetros das correntes do processo de destilação extrativa com MEG

	Correntes							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura (°C)	100	80,0	38,5	30,0	197	30,0	105	30,0
Pressão (bar)	50,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vazão mássica (kg/h)	196.152	65.018	131.243	109,60	4.941	519,03	8.745	59.891
Vazão mássica (kg/h)								
Benzeno	18.634	18.499	214,3	78,92	-	0,714	0,024	18.471
Cicloexano	40.015	40.014	10,67	10,00	-	0,003	1,089	40.013
Cicloexeno	6.473	6.468	25,30	20,61	-	0,025	5.074	1.367
Água	98.272	20,05	98.252	0,064	-	518,3	-	0,803
MEG	32.757	16,56	32.741	-	4.941	-	3.670	38,35
Fração mássica								
Benzeno	0,095	0,285	0,002	0,720	-	0,001	-	0,308
Cicloexano	0,204	0,615	-	0,091	-	-	-	0,668
Cicloexeno	0,033	0,099	-	0,188	-	-	0,580	0,023
Água	0,501	-	0,749	0,001	-	0,999	-	-
MEG	0,167	-	0,249	-	1,00	-	0,420	0,001

**Tabela 4.11 – Parâmetros das correntes do processo de destilação extrativa com MEG
(continuação)**

	Correntes							
	9	10	11	12	13	14	15	16
Temperatura (°C)	197	197	160	77,2	63,5	32,7	35,0	35,0
Pressão (bar)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vazão mássica (kg/h)	27.800	34.000	63.124	40.130	82.884	2.370	18.498	745,8
Vazão mássica (kg/h)								
Benzeno	-	-	27,61	36,88	18.462	0,714	18.459	3,948
Cicloexano	-	-	0,362	39.994	19,07	0,003	19,07	-
Cicloexeno	-	0,042	27,20	0,499	1.394	0,025	1,025	-
Água	-	-	19,25	2,933	17,12	518,3	13,32	522,1
MEG	27.800	34.000	63.049	95,52	62.992	1.851	5,694	219,8
Fração mássica								
Benzeno	-	-	-	0,001	0,223	-	0,998	0,005
Cicloexano	-	-	-	0,997	-	-	0,001	-
Cicloexeno	-	-	-	-	0,017	-	-	-
Água	-	-	-	-	-	0,219	0,001	0,700
MEG	1,00	1,00	0,999	0,002	0,76	0,781	-	0,295

**Tabela 4.11 – Parâmetros das correntes do processo de destilação extrativa com MEG
(continuação)**

	Correntes							
	17	18	19	20	21	22	23	24
Temperatura (°C)	189	96,6	197	82,4	197	30,0	30,0	197
Pressão (bar)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vazão mássica (kg/h)	66.010	1.960	64.050	6.468	4.237	1.851	97.874	32.436
Vazão mássica (kg/h)								
Benzeno	0,033	0,033	-	0,057	-	-	134,7	-
Cicloexano	-	-	-	1,089	-	-	0,660	-
Cicloexeno	1.393	1.393	0,010	6.467	0,074	-	4,667	0,040
Água	0,007	0,007	-	0,007	-	-	97.734	-
MEG	64.617	567,5	64.050	-	4.237	1.851	0,025	32.436
Fração mássica								
Benzeno	-	-	-	-	-	-	0,001	-
Cicloexano	-	-	-	-	-	-	-	-
Cicloexeno	0,021	0,711	-	1,00	-	-	-	-
Água	-	-	-	-	-	-	0,999	-
MEG	0,979	0,289	1,00	-	1,00	1,00	-	1,00

Observa-se que o solvente MEG é facilmente recuperado na coluna DH-1 e está disponível para uso imediato na coluna E-1. Uma ressalva que deve ser feita é que o simulador Aspen Plus[®] trabalha exclusivamente em estado estacionário, sendo, portanto, possível que a corrente recuperada alimente totalmente uma coluna precedente. Assim, uma quantidade de solvente puro terá que ser adicionada continuamente a depender das condições operacionais do processo.

É possível verificar que a quantidade de solvente adicionada neste processo (35.851 kg/h) é consideravelmente menor em comparação com os processos descritos anteriormente em que MEA e NMP eram utilizados como solventes ($7,02 \cdot 10^6$ kg/h e $5,16 \cdot 10^6$ kg/h, respectivamente). Este fato se deve à maior solubilidade do MEG (0,16 g/100 mL de benzeno) nos componentes da mistura, influenciando positivamente na capacidade deste solvente de separar os produtos. Ao contrário do que ocorre nos processos anteriores, o MEG arrasta apenas um componente na primeira coluna extrativa, o cicloexeno, facilmente separado em uma coluna de destilação convencional. A mistura da corrente de topo necessita de uma quantidade maior de MEG para ser separada, em comparação com a vazão de solvente adicionado na coluna E-1.

Através da Tabela 4.12, pode-se observar que o consumo de energia neste processo é baixo (545 MW), em comparação com o consumo da destilação extrativa com uso de MEA e NMP (900 MW e 2.165 MW, respectivamente), apesar do aumento no número de trocadores de calor. A maior demanda energética está concentrada na coluna de desidratação DH-1 (414 MW) por trabalhar com vazões substanciais dos dois componentes de maior ponto de ebulição do sistema, MEG e água (197 °C e 100 °C, respectivamente). Há ainda potencial para uma redução no consumo energético deste processo, caso seja realizada a integração energética das correntes.

Avaliou-se, para este processo, a recuperação de energia através da descompressão da corrente 1 com o uso de uma turbina (B-1), com eficiência padrão de 84 %. A energia recuperada foi 227,2 kW, que pode ser destinada à etapa de compressão do hidrogênio para alimentação do reator ou ainda para o aquecimento de alguma corrente do processo. As aplicações desta energia podem ser determinadas de acordo com a necessidade do processo.

Tabela 4.12 – Consumo energético do processo de destilação extrativa com MEG

Equipamentos	Carga térmica (MW)	
	Resfriadores e Condensadores	Aquecedores e Refervedores
C-1	10,8	-
C-2	1,57	-
C-3	1,57	-
C-4	0,229	-
C-5	0,234	-
C-6	1,52	-
H-1	-	8,16
DH-1	205	209
E-1	25,8	18,8
E-2	14,6	11,6
E-3	10,6	16,8
D-1	2,66	2,90
D-2	1,44	1,73
Total	276	269

.Na Tabela 4.13 são listados os principais parâmetros da análise deste processo, em particular a recuperação dos produtos e do benzeno não reagido, suas purezas e os consumos de energia e de solvente para extração. Analisando esta Tabela, pode-se verificar que a recuperação dos componentes do processo é excelente. Mais de 99 % da massa inicial de benzeno, cicloexano e cicloexeno são recuperados com purezas superiores a 99,7 %.

O produto principal, cicloexeno, tem perda desprezível (6,27 kg/h) frente à vazão de produção (6.467 kg/h) e sua pureza é máxima. O cicloexano, produto secundário do ponto de vista deste processo, porém de considerável valor agregado, é obtido com alta pureza (99,7 %), podendo ser comercializado.

Tabela 4.13 – Parâmetros de análise do processo de destilação extrativa com MEG

Parâmetros	Valores
Recuperação de cicloexeno (kg cicloexeno recuperado/kg cicloexeno alimentado)	0,999
Recuperação de benzeno (kg benzeno recuperado/kg benzeno alimentado)	0,991
Recuperação de cicloexano (kg cicloexano recuperado/kg cicloexano alimentado)	0,999
Perda de cicloexeno (kg/h)	6,27
Perda de benzeno (kg/h)	175,5
Perda de cicloexano (kg/h)	20,83
Pureza do cicloexeno (%)	100
Pureza do benzeno (%)	99,8
Pureza do cicloexano (%)	99,7
Consumo de solvente (kg/h)	35.851
Consumo de energia (MW)	545,1

A perda de benzeno é relativamente significativa (175,5 kg/h), porém a corrente de benzeno recuperada pode ser reciclada diretamente para a reação, visto que sua pureza é razoavelmente alta (99,8 %). Uma vazão de 35.851 kg/h de solvente é requerida pela partida do processo, sendo esta massa completamente recuperada e reciclada quando em estado estacionário. A corrente do solvente recuperado pode ser retornada ao reator, assim como a corrente da água recuperada. Desta forma, tem-se o processo em operação completamente integrado e com máxima eficiência de separação em estado estacionário. O consumo de energia total do processo de destilação extrativa com MEG é de 545,1 MW e pode ainda ser reduzido com o estudo da eficiência energética deste processo.

De um modo geral, o MEG apresentou ótima eficiência para a separação dos componentes da reação de hidrogenação parcial do benzeno por destilação extrativa. Todas as substâncias foram devidamente separadas com elevada pureza, tendo-se baixos consumos de solvente e de energia.

4.3 – Comparativo entre os processos estudados

Os resultados obtidos para os processos de destilação extrativa revelam que cada solvente estudado atua de modo distinto no sistema em que está inserido. Enquanto o MEA é seletivo para o benzeno, a separação entre cicloexano e cicloexeno é difícil com este solvente. Já o NMP é mais seletivo para o cicloexano e, apesar de necessitar de uma grande vazão, promove a extração da mistura de benzeno e cicloexeno. Por sua vez, o MEG, arrasta primeiramente o cicloexeno e, numa segunda coluna extrativa, separa o benzeno do cicloexano.

A eficiência da separação dos componentes na destilação extrativa está relacionada diretamente com a solubilidade dos componentes no solvente de extração. O componente mais solúvel é arrastado pelo solvente para o fundo da coluna, devido ao alto ponto de ebulição do solvente, enquanto que o outro componente é retirado pelo topo. Desta forma, através dos resultados obtidos, pode-se concluir que a mistura cicloexano-cicloexeno deve ser solúvel em MEA, porém não há dados na literatura para comparação dos resultados. Os componentes puros provavelmente têm solubilidades relativamente próximas no solvente, visto que a separação desta mistura por destilação extrativa é difícil. Com relação ao NMP, é a mistura benzeno-cicloexeno que pode ser mais solúvel no solvente, sendo arrastada na primeira coluna extrativa. Na mesma linha de raciocínio, o cicloexeno seria mais solúvel em NMP, sendo arrastado para o fundo da segunda coluna, enquanto o benzeno é retirado no topo. Já em presença de MEG, o cicloexeno é arrastado para o fundo da primeira coluna extrativa e, em seguida, o benzeno é arrastado pelo solvente na segunda coluna, o que indica a seqüência de solubilidade cicloexeno > benzeno neste solvente.

A Tabela 4.14 apresenta uma comparação entre os principais parâmetros do processo, bem como entre o número de equipamentos utilizados. Os parâmetros de análise discutidos anteriormente, para cada um dos sistemas são indicativos da eficiência dos solventes estudados.

Tabela 4.14 – Comparativo entre os principais parâmetros do processo de separação

	Solvente de extração		
	MEA	NMP	MEG
Recuperação (% massa inicial)			
Cicloexeno	85,93	99,33	99,90
Benzeno	99,09	97,66	99,06
Cicloexano	-	98,79	99,95
Fração mássica na corrente de produto			
Cicloexeno	0,977	0,992	1,00
Benzeno	0,996	0,986	0,998
Cicloexano	-	0,990	0,997
Perda de produto (kg/h)			
Cicloexeno	914	43,4	6,27
Benzeno	152	866	176
Cicloexano	-	511	20,8
Número de equipamentos			
Vasos separadores	2	4	4
Trocadores de calor*	12	14	19
Colunas de destilação extrativa	2	3	3
Colunas de destilação convencional	3	3	3
Consumo de solvente (kg/h)	$7,02 \cdot 10^6$	$5,16 \cdot 10^6$	35.851
Consumo energético (MW)	900	1.675	545

* Incluindo condensadores e refeedores

Analisando a Tabela 4.14, nota-se uma clara distinção entre os três solventes estudados. O uso de MEA leva a uma maior dificuldade na separação da mistura cicloexano e cicloexeno, sendo necessária uma vazão muito grande de solvente para promover a recuperação do cicloexeno, mesmo com baixa pureza. Como esta recuperação é problemática, ocorre uma grande perda de cicloexeno, onerando o processo. É preciso ressaltar que o MEA não pôde ser separado do cicloexano e, portanto, a recuperação e

perda de cicloexano não são consideradas como parâmetros de análise para este solvente. A destilação extrativa com MEA é o processo que utiliza menor número de equipamentos (19, no total), porém não se observa a separação de todos os produtos do sistema.

O solvente NMP, por outro lado, separa satisfatoriamente os componentes do processo. No entanto, observa-se que para a separação da mistura benzeno-cicloexeno é necessária a adição de uma quantidade de NMP próxima à quantidade de MEA adicionada na separação da mistura cicloexano-cicloexeno. Assim, o consumo de solvente no processo com NMP é igualmente alto, impactando tanto no custo da matéria-prima quanto no custo operacional do processo. Com relação à recuperação dos componentes, o NMP se mostrou mais adequado, obtendo-se correntes de alta pureza e baixas perdas. Porém, o alto ponto de ebulição do NMP, aliado ao elevado consumo deste solvente, torna a destilação extrativa com NMP a mais dispendiosa em termos energéticos. Neste caso, o consumo de energia é aproximadamente duas vezes maior do que no processo com MEA, e até três vezes maior em comparação ao processo com MEG.

O MEG se apresenta como o melhor solvente para a destilação extrativa nas condições deste trabalho. Este solvente é capaz de separar todos os componentes da corrente efluente do reator com purezas maiores que as obtidas com NMP. A recuperação dos produtos foi maximizada em termos de parâmetros operacionais e as correntes do processo foram integradas, demonstrando a possibilidade do reaproveitamento do solvente. O consumo deste solvente é aproximadamente 200 vezes menor em comparação com MEA e NMP, o que indica que o MEG é muito mais eficiente. Observa-se ainda que a destilação extrativa com MEG possui menor consumo energético, apesar de exigir um maior número de equipamentos (29, no total), principalmente trocadores de calor.

Conclui-se, portanto, que o MEG é um solvente promissor para a destilação extrativa da mistura benzeno-cicloexano-cicloexeno. Devido às suas características físico-químicas, conduz a um processo mais eficiente, com menor perda de produtos, correntes mais puras e consumo energético mais baixo. Considerando-se que o MEG leva ainda a um aumento significativo no rendimento de cicloexeno na reação de hidrogenação parcial do benzeno, sua inserção no processo global de produção de cicloexeno pode ser economicamente vantajosa.

Esta observação pode ser verificada levando-se em conta o custo dos solventes, tendo-se que o MEG é um composto duas vezes mais barato que o solvente MEA e mais de cinco vezes mais barato que o NMP, em comparação feita com o preço dos solventes adquiridos para este trabalho.

Cabe observar que a adição de MEA ao meio reacional resultou em maiores rendimentos de cicloexeno, apesar de este solvente ser ineficiente para a destilação extrativa. Desta forma, um processo de produção com elevados rendimento de cicloexeno e eficiência de separação aparece como sendo híbrido com relação à adição de solventes MEA para a reação e MEG para a destilação extrativa.

Conclusões e Sugestões

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam que o desempenho dos catalisadores de rutênio é fortemente influenciado pelos diferentes fatores avaliados neste estudo, tais como natureza do suporte, métodos de impregnação e de redução do catalisador e presença de aditivos no meio reacional.

A titulação potenciométrica dos suportes revela que os sólidos utilizados, Al_2O_3 e CeO_2 , possuem pontos isoelétricos relativamente próximos, apresentando ambos um caráter anfotérico, conforme indicado na literatura. Estes resultados foram essenciais para utilização do método de impregnação úmida, no qual o pH do meio deve ser controlado, de forma a garantir a adsorção seletiva dos cátions Ru^{3+} , em detrimento do ânion Cl^- .

A área superficial específica dos catalisadores aumenta ligeiramente com a adição de rutênio ao suporte. Este fenômeno é menos pronunciado para os catalisadores preparados por impregnação incipiente, com relação aos catalisadores preparados por impregnação úmida.

Já os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura indicam que não há alterações substanciais na morfologia dos catalisadores, em razão das diferentes técnicas de impregnação utilizadas.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, acoplada à técnica de fluorescência de raios X (MEV+EDX), permitiu verificar que os catalisadores preparados possuem teores de rutênio próximos ao valor nominal de 5 % em massa. Além disso, as análises de MEV+EDX indicam a ausência de cloro nos catalisadores reduzidos.

Entretanto, os resultados de XPS evidenciam a presença de cloro na superfície dos catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ru/CeO_2 reduzidos sob fluxo de hidrogênio. Já os catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ru/CeO_2 reduzidos pelo formaldeído na impregnação úmida, não apresentam teor significativo de cloro residual. Com efeito, as razões atômicas Cl/Ru são menores para os catalisadores preparados por impregnação úmida. De acordo com as energias de ligação obtidas por XPS para os catalisadores reduzidos, o rutênio pode estar tanto na forma reduzida (Ru^0) quanto na forma oxidada ($\text{Ru}^{\delta+}$), sendo mais provável que o rutênio se encontre na forma reduzida. Nos catalisadores preparados por impregnação

úmida, obtém-se uma energia de ligação relacionada a hidroxilas, o que pode estar relacionado à ocorrência da reação de deslocamento entre o cloreto de rutênio e o hidróxido de sódio, para a formação do hidróxido de rutênio.

Uma comparação entre as razões atômicas de Ru/Al obtidas por EDX e XPS pode indicar uma adsorção uniforme do Ru no suporte Al_2O_3 , visto que tais valores são bastante próximos. Por outro lado, as razões Ru/Ce obtidas por EDX e XPS apresentaram valores díspares, o que também é observado na literatura.

O estudo de formação das fases ativas, conduzido através de TPR, revela que, nos catalisadores preparados por impregnação úmida, o Ru é reduzido a temperaturas significativamente menores que nos catalisadores preparados por impregnação incipiente. Portanto, o Ru torna-se mais facilmente redutível sob fluxo de H_2 ao se empregar o procedimento utilizado para a impregnação úmida. No entanto, nos catalisadores preparados por impregnação úmida e reduzidos por formaldeído, observa-se um alto consumo de H_2 , o que pode indicar que o Ru sofre uma oxidação mais profunda quando o catalisador é exposto ao ar ou mesmo que o formaldeído não reduz completamente o metal destes catalisadores.

Na reação de hidrogenação parcial do benzeno, o método de preparação possui forte influência no desempenho dos catalisadores suportados em alumina. O sólido Ru/ Al_2O_3 preparado por impregnação úmida é o mais ativo e o que leva aos maiores rendimentos de cicloexeno. Em contrapartida, os catalisadores suportados em céria parecem ser pouco influenciados pelo método de preparação. Portanto, os resultados indicam que a influência do método de preparação é fortemente dependente da natureza do suporte utilizado (Al_2O_3 ou CeO_2).

A adição de ZnSO_4 ao meio reacional tende a aumentar a atividade dos catalisadores Ru/ Al_2O_3 e Ru/ CeO_2 . Porém, este aditivo aumenta o rendimento de cicloexeno apenas para o catalisador Ru/ Al_2O_3 preparado por impregnação incipiente. Cabe lembrar que a adição de sais inorgânicos ao meio pode causar incrustações nos equipamentos industriais, fator que deve ser levado em consideração em um projeto químico.

No estudo da influência do método de redução de catalisadores preparados por impregnação úmida, verificou-se que a redução por formaldeído possui papel importante para a obtenção de elevada atividade e maiores rendimentos de cicloexeno apresentados

pelos catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação úmida. No entanto, verificou-se que catalisadores de Ru/CeO_2 preparados por impregnação úmida apresentam melhor desempenho catalítico quando submetidos a um fluxo de hidrogênio a 300 °C para a redução do metal.

A presença de solventes orgânicos no meio reacional induz efeitos que dependem basicamente da sua natureza e da quantidade adicionada. O solvente etilenodiamina (EDA) interage fortemente com os catalisadores estudados, de forma que a taxa da reação se torna tão lenta que o sistema não seria industrialmente viável. A adição de acetato de etila (AET), composto miscível em benzeno, leva a um aumento no rendimento de cicloexeno e da taxa de reação para os catalisadores estudados, sobretudo para aqueles preparados por impregnação úmida. A presença de n-metil-2-pirrolidona (NMP) leva a rendimentos de cicloexeno maiores que aqueles obtidos com AET, porém a taxa da reação é sensivelmente menor para os catalisadores preparados por impregnação úmida, comparados com o caso sem solvente. Por outro lado, os catalisadores preparados por impregnação incipiente não apresentam redução na taxa de reação, mas os rendimentos de cicloexeno dos catalisadores preparados por impregnação úmida são maiores, com destaque para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Já com a adição de monoetilenoglicol (MEG), obtêm-se resultados ainda melhores com relação ao rendimento de cicloexeno, porém, a taxa da reação é reduzida em comparação ao caso sem solvente. Os catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram rendimentos máximos de cicloexeno em conversões maiores de benzeno, fator desejado para esta reação. A adição do solvente monoetanolamina (MEA) leva aos melhores resultados, em termos de rendimento de cicloexeno, já que a taxa da reação é mais baixa em presença deste solvente. Os catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ru/CeO_2 preparados por impregnação úmida levaram aos maiores rendimentos de cicloexeno obtidos neste trabalho, enquanto que os rendimentos de cicloexeno obtidos por catalisadores preparados por impregnação incipiente foram comparáveis àqueles obtidos em presença de MEG. É preciso ressaltar que para todos os solventes testados, os melhores resultados foram obtidos com o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -UF.

Portanto, pode-se concluir que o rendimento de cicloexeno aumenta com a adição de solvente ao meio reacional, segundo a ordem: monoetanolamina > monoetilenoglicol > n-metil-2-pirrolidona > acetato de etila.

Embora o MEA tenha se mostrado o melhor aditivo para a reação, não é o solvente mais adequado para realizar a destilação extrativa do sistema benzeno-cicloexano-cicloexeno. Já o NMP é um solvente capaz de separar os produtos da reação com elevada pureza. Porém, devido à elevada vazão de solvente necessária para efetuar a separação da mistura benzeno-cicloexeno, bem como à alta temperatura de ebulição do NMP, o processo se torna inviável. Por sua vez, o MEG é o melhor solvente para a destilação extrativa, além de ser um aditivo que conduz a um maior desempenho dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂. Com este solvente obtém-se elevada pureza nas correntes de produtos e baixa perda de cicloexeno no processo para baixos consumos de energia e do solvente.

Para a realização de trabalhos futuros, sugere-se a continuidade das pesquisas sobre os efeitos do método de impregnação por via úmida, pois este método se mostrou bastante promissor para a preparação de catalisadores de Ru. No presente trabalho, a observação de elevadas atividades catalíticas para os catalisadores preparados por impregnação úmida foi relacionada à dispersão metálica do rutênio, porém a análise dos catalisadores através de Microscopia Eletrônica de Transmissão pode permitir uma melhor compreensão dos efeitos desse método de impregnação sobre a dispersão do Ru e de outros metais. Propõe-se ainda o estudo de catalisadores bimetálicos, nos quais o rutênio pode interagir com metais básicos como Ni, Co ou Zn. Trabalhos recentes nesta linha de pesquisa [WANG et al. (2004) e FAN et al. (2008)] têm mostrado resultados interessantes para a hidrogenação parcial do benzeno.

Referências Bibliográficas

ASHIDA K., IWASAKI M. Asahi Kasei Kabushiki Kaisha. *Process for Producing Cycloolefin*. US Patent: 5973218, 1999.

ASSIS J. C. R., SANTOS H. C., SOBRINHO E. V., GUIMARÃES P. R. B., PONTES L. A. M., TEIXEIRA L. S. G. Aplicação da matriz de Doehlert para avaliação da influência dos principais componentes da gasolina na octanagem. *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. 2004.

AUGUSTINE R. L. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemistry*. Chapter 5: Reaction Variables, New York: Marcel Dekker, p.67, 1996.

BERG L. *Separation of benzene from close boiling hydrocarbons by azeotrópica distillation*. US Patent 5 405 505, 1995.

BERNAL S., BOTANA F. J., CALVINO J. J., CAUQUI M. A., CIFREDO G. A., JOBACHO A., PINTADO J. M., RODRIGUEZ-ISQUIERDO J. M. Microestructural and Chemical Properties of Ceria-Supported Rhodium Catalysts Reduced at 773K *J. Phys. Catalysis*, n. 97, p. 4118, 1993.

BOSSI A., GARBASSI F., ORLANDI A., PETRINI G., ZANDERIGHI L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* n. 3, p. 405, 1979.

BRUNELLE J. P. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. *Pure & Appl. Chem.* n. 50, p. 1211, 1978.

BU, J., PEI Y., GUO P., QIAO M., YAN S., FAN K. Selective hydrogenation of benzene over Ru/SBA-15 catalyst prepared by the “double solvents” impregnation method. *Studies in Surface Science and Catalysis*. n. 165 p. 769, 2007.

CARVALHO C. M. *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al₂O₃: Influência do promotor zinco*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996. Dissertação de Mestrado.

CHAVES J. A. *Catalisadores de rutênio suportados preparados a partir de RuCl₃ - influência do cloro residual*. Lorena (SP): Faculdade de Engenharia Química de Lorena, FAENQUIL, 2004, Dissertação de Mestrado.

DATYE A. K., KALAKKAD D. S., YAO M. H., SMITH DAVID J. Comparison of metal-support interactions in Pt/TiO₂ and Pt/CeO₂. *Journal of Catalysis*. n. 155, p. 148, 1995.

DAUZACKER E. R., BELATO D. A. S., PINTO J. C. C. S., MONTEIRO J. L. Metodologia para estimar a hidrogenação de aromáticos em óleo diesel. *Bol. Téc. Petrobrás*. n. 45 p. 330, 2002.

DENG Y., MA Z., WANG K., CHEN J. Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene with H₂O₂ over peroxytungstate-organic complex catalysts. *Green Chemistry*. 1999.

DIETZSCH E., CLAUS P., HÖNICKE D. The Partial Gas-Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Supported and Coated Ruthenium Catalysis. *Topics of Catalysis* n. 10, p. 99, 2000.

EISENLOHR K. -H., MÜLLER E. Metallgesellschaft Aktiengesellschaft. *Recovery of aromatics by extraction or extractive distillation with solvent mixtures*. US Patent 3 366 568, 1968.

FAN G. Y., JIANG W. D., WANG J. B., LI R. X., CHEN H., LI X. J. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over RuCoB/ γ -Al₂O₃ without additive. *Catalysis Communications*. n. 10 p. 98, 2008.

FAN G. Y., LI R. X., LI X. J., CHEN H. Effect of organic additives on partial hydrogenation of benzene. *Catalysis Communications*. n. 9 p. 1394, 2008.

FEITOSA L. F., RIGUETTO B. A., BUENO J. M. C., MARQUES C. M. P. Estudo dos Catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ Utilizando a Técnica Drifts com Adsorção de Monóxido de Carbono. *V Encontro Regional de Catálise – Conferências e Resumos*. p. 32, 2002.

GIORDANO F., ARIAS A. M., JUEZ A. I., BELVER C., HUNGRIA A. B. A Model for the TPR of Low and High Surface Area Ceria. *Journal of Catalysis* n.193 p. 201, 2002.

GMEHLING, J., ONKEN, U. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA Chemistry Data Series, 1977

HARTOG G. L., Stamicarbon N. V. *Preparation of Cyclic Alkenes*. US Patent: 3 391 206, 1968.

HOLGADO J. P., MUNUERA G., ESPINÓS J. P., GONZÁLEZ-ELIPE. XPS Study of Oxidation Processes of CeO_x Defective Layers. *Applied Surface Science* n.158, p.164, 2000.

HRONEC M., CVENGROSOVA Z., KRÁLIK M., PALMA G., CORAIN B. Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Polymer-Suported Ruthenium Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A* n.105, p. 25, 1996.

HU S. -C., CHEN Y. -W. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene on ruthenium catalysts supported on La₂O₃-ZnO binary oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* n. 36, p. 5153, 1997.

ICHIHASHI H., YOSHIOKA H. Sumitomo Chem. Co. *Method for producing cycloolefins*. US Patent 4 665 274, 1987.

ICHIHASHI H., YOSHIOKA H. Sumitomo Chem. Co. *Method for producing cycloolefins*. US Patent 4 575 572, 1986.

ICHIHASHI H., YOSHIOKA H. Sumitomo Chem. *Preparation, characterization of Ru/AlOOH Catalyst and its Benzene Partial Hydrogenation Behavior*. Co. European Patent: 170 915, 1985.

JINXIANG L., LIXIN Y., SHIUYING G., LIJUAN H., RENYUAM T., DONGBAI L. Characterization of supported ruthenium catalysts by thermal analysis. *Thermochemical Acta*. n. 123 p. 121, 1988.

JOHNSON M. M., NOWACK G. P. Cyclic Olefins by Selective Hydrogenation of Aromatics. *Journal of Catalysis* n. 38, p. 518, 1975.

KANDA Y., UCHIBORI T., ISHIKAWA T., TSUBOI A. Mitsubishi Chemical Corporation. *Method for separating cyclohexene*. US Patent 5 865 958, 1996.

KANDA Y., UCHIBORI T., ISHIKAWA T., TSUBOI A. Mitsubishi Chemical Corporation. *Method for separating cyclohexene*. US Patent 5 865 958, 1996.

KAWI S., LIU S. Y., SHEN S. -C. Catalytic decomposition and reduction of N₂O on Ru/MCM-41 catalyst. *Catalysis Today*. n. 68, p. 237, 2001.

KEPINSKI L., OKAL J. Occurrence and Mechanism of Formation of CeOCl in Pd/CeO₂ Catalysts. *Journal of Catalysis*. n. 192, p. 48, 2000.

KEPINSKI L., WOLCYRS M. Microestructure of Pd/CeO₂ Catalysts: Effect of high temperature reduction in hydrogen. *Applied Catalysis A: General*. n. 150, p. 197, 1997.

KONDARIDES D. I., ZHANG Z., VERYKIOS X. E. Chlorine-Induced Alterations in Oxidation State and CO Chemisorptive Properties of CeO₂-Supported Rh Catalysts. *Journal of Catalysis*. n. 176, p. 536, 1998.

KOOPMAN P. G. J., KIEBOOM A. P. G., van BEKKUM H. Characterization of Ruthenium Catalysts as Studied by TPR. *Journal of Catalysis* n. 69, p.172, 1981.

KOSMULSKI M. *Surface Charging and Points of Zero Charge*. CRC Press, 2009.

LEITENBURG C., TROVARELLI A., KASPARA J. A Temperature-Programmed and Transiente Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals. *Journal of Catalysis* n. 166, p. 98, 1997.

LENARDÃO E. J., FREITAG R. A., DABDOUB M. J., BATISTA A. C. F. “Green Chemistry”- Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. *Química Nova* n. 26, p. 123, 2003.

LIU J. -L., ZHU L. -J., PEI Y., ZHUANG J. -H., LI H., LI H. -X., QIAO M. -H., FAN K. -N. Ce-promoted Ru/SBA-15 catalysts prepared by a “two solvents” impregnation method for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Applied Catalysis A: General*. n. 353, p. 282, 2009.

LIU Z., DAI W., LIU B., DENG J. The Effect of Boron on Selective Benzene Hydrogenation to Cyclohexene over Ruthenium Boride Powders, *Journal of Catalysis* n. 187, p. 253, 1999.

MARQUES C. A. X., TEIXEIRA L. S. G., PONTES L. A. M., SOBRINHO E. V., GUIMARÃES P. R. B., PADILHA J. F., VIANNA R. F. Avaliação da adição de aditivos do tipo “booster” de octanagem no poder antidetonante da gasolina automotiva brasileira. *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. 2003.

MARSH H., WYNNE W. F. K. J. Surface properties of carbon - I. The effect of activated diffusion in the determination of surface area. *Carbon*. n. 1(3), p. 269, 1964.

MATSUNAGA F., FUKUHARA H., YASUHARA M. Mitsui Petrochemical Industry. European Patent: 316 142, 1987.

MAZZIERI V., COLOMA-PASCUAL F., GONZÁLEZ M., L'ARGENTIÈRE P., FÍGOLI N. XPS, FTIR and TPR Characterization of Ru/Al₂O₃ Catalysts. *Appl. Surf. Science* n. 210, p. 222, 2003.

MAZZIERI, V., PASCUAL F. C., GANZALEZ M., L'ARGENTINE P., FIGOLI N. Preparation of Ru/Al₂O₃ Catalysts from RuCl₃. *Reac. Kin. Cat. Letters* n. 76, p. 53, 2002.

MERTZWEILLER F., DONATE P. M., MENDES M. D. J., COBO A. J. G. Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à Base de Rutênio: Influência do Solvente e do Suporte. *7º Seminário Brasileiro de Catálise*, p. 361, 1993.

MERTZWEILLER F., DONATE P.M., MENDES M. D. J., COBO A. J. G. Hidrogenação Parcial do Benzeno em Catalisadores de Rutênio: o Papel da Água no Solvente. *XIV Simpósio Iberoamericano de Catálise*, n. 1, p. 157, 1994.

MILONE C., NERI G., DONATO A., MUSOLINO M. G., MERCADANTE L. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ru/ γ -Al₂O₃, *Journal of Catalysis* n. 159, p. 253, 1996.

MIZUKAMI F., NIWA S. I., OHKAWA S., KATAYAMA A. Properties of Sol-Gel Derived Ru-Cu/SiO₂ Catalysts and Role of Water in the Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene with the Catalysts. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*. M. Guisnet, et al., eds; Elsevier, Amsterdam, p. 337, 1993.

MOURA, A. G. *Influência de Lantanídeos e do Titânio na Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à Base de Rutênio*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004. Tese de Doutorado.

MOURA, A. G. *Influência do Titânio em Catalisadores à Base de Rutênio para a Hidrogenação Parcial do Benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998. Dissertação de Mestrado.

NAGAHARA H., KONISHI M. Asahi Kasei Kabushiki Kaisha. *Process for producing cycloolefins*. US Patent 4 734 536, 1986.

NAGAHARA H., ONO M., KOHISHI M., FUKUOKA Y. Partial Hydrogenation of Benzen to Cyclohexene, *Applied Surface Science* n. 121/122, p. 448, 1997.

NAVARRO, F. M. S. *Influência do Aditivo Titânio na Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/CeO₂*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004. Dissertação de Mestrado.

NELSON W. T. Phillips Petroleum Company. *Azeotropic distillation*. US Patent 2 809 925, 1957.

NUNES, P. P., ALMEIDA, V. C. Influência do Sal Precursor nas Características dos Catalisadores de Ru Suportado em Sílica e Alumina. *12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise*. n. 19, p. 467, 1990.

ODEBRAND C. U. I., LUNDIN S. T. Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on an Unsupported Ruthenium Catalyst: Influence of Some Reaction Parameters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* n. 30, p. 677, 1980.

ODEBRAND C.U.I., LUNDIN S.T. Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on an Unsupported Ruthenium Catalyst: Effect of Poisons. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* n. 31, p.660, 1981.

PRESTRIDGE E. B., VIA G. H., SINFELT J. H. Electron microscopy studies of metal clusters: Ru, Os, Ru-Cu and Os-Cu. *Journal of Catalysis.* n. 50 p. 115, 1977.

RICHARD M. A., DE DEKEN J., JACQUES Y. Catalytica Inc. *Process and Catalyst for Partially Hydrogenating Aromatics to Produce Cycloolefins.* US Patent: 5424264, 1995.

RODRIGUES M. F. F. *Influência das características físicas do suporte sobre o desempenho de catalisadores de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno.* Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2008. Dissertação de Mestrado.

ROLEMBERG, M. P. *Determinação experimental de dados de equilíbrio liquido-vapor de misturas de solventes e pesticidas.* Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998. Dissertação de Mestrado.

RONCHIN L., TONILO L. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene using a Suspendend Ru Catalysts in a Mechanically Agitated Tetraphase Reactor. *Catalysis Today* n. 48, p. 255, 1999.

RONCHIN L., TONILO L.; Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Catalyzed by Ru Supported Catalysts - Influence of the Alkali Promoters on Kinetics, Selectivity and Yield. *Catalysis Today* n. 66, p.363, 2001.

ROTH C., MARTZ N., FUESS H. Characterization of different Pt-Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* n. 3, p. 315, 2001.

RYLANDER P. N. *Hydrogenation Methods*. Academic Press. p. 177, 1985.

SADI F., DUPREZ D., GERARD F., MILOUDI A. Hydrogen Formation in the Reaction of Steam with Rh/CeO₂ Catalysts: a tool for characterizing reduced centers of ceria. *Journal of Catalysis*. n. 213, p. 226, 2003.

SATO, K., AOKI, M., NOYORI, R. A. Green Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexene with 30 Percent Hydrogen Peroxide. *Science*, n. 281, p. 1646, 1998.

SETOYAMA T., TAKEWAKI T., MAKI T. Mitsubishi Kasei Corporation. *Method for Producing a Cycloolefin*. US Patent 5 157 179, 1995.

SHIAU L. -D., YU C. -C. Separation of the benzene/cyclohexane mixture by stripping crystallization. *Separation and Purification Technology*. n. 66, p. 422, 2009.

SILVA G. L. F. *O papel do cloro na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de rutênio*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007. Dissertação de Mestrado.

SILVA J. W. *Influência dos aditivos Fe, Sn e Zn e catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2000. Dissertação de Mestrado.

SOEDE M., VAN DE SINDT E. J. A. X., MAKKEEM M., SCHOLTEN J. J. F. The Partial Hydrogenation of Benzene and Toluene over Ruthenium Catalysts – The effect of Salt Addition on the Selectivity to (Methyl)-Cyclohexene. *Heterogeneous Catalysis an Fine Chemical III*. Amsterdam: M. Guisnet, et. al. eds., Elsevier, p. 345, 1993.

SPINACÉ E. V., VAZ J. M., Liquid-phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Catalyzed by Ru/SiO₂ in the Presence of Water-organic Mixtures, *Catalysis Communications* n. 4, p. 91, 2003.

STRELKO V., MALIK D. J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. *Journal of colloid and interface science*. n. 250, p. 213, 2002.

STRUIJK J., D'ANGREMOND M., REGT W. J. M.-D, SHOLTEN J. J. F. Partial Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ruthenium Catalysis in the Presence of an Aqueous Solution. I. Preparation, Characterization of the Catalyst and Study of a Number of Process Variables. *Applied Catalysis A* n. 83, p. 263, 1992a.

STRUIJK J., MOENE R., KAMP T. V. D., SHOLTEN J. J. F. Partial Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ruthenium Catalysis in the Presence of an Aqueous Solution. II Influence of Various Salts on the Performance of the Catalyst. *Applied Catalysis A* n. 89, p. 77, 1992b.

SURYAWANSHI P. T., MAHAJANI V. V. Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Using Ruthenium-Based Heterogeneous Catalyst. *J. Chem. Biotechnol.* n. 69, p.154, 1997.

TESCHNER D., WOOTSCH A., RODER T., MATUSEK K., PAÁL Z. Ceria as a new Support of Noble Metal Catalysts for Hydrocarbon Reactions: Chemisorption and Catalytic Studies. *Solid State Ionics*. n. 141/142, p. 709, 2001.

VEGA A., DÍEZ F., ESTEBAN R., COCA J. Solvent selection for cyclohexane-cyclohexene-benzene separation by extractive distillation using non-steady-state gas chromatography. *Ind. Eng. Chem. Res.* n. 36, p. 803, 1997.

VILLALUENGA J. P. G., TABE-MOHAMMADI A. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes. *Journal of Membrane Science*. n. 169, p. 159, 2000.

WANG J., GUO P., YAN S., QIAO M., LI H., FAN K. Colloidal RuB/Al₂O₃. H₂O Catalyst for Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* n. 222, p. 229, 2004.

WANG J., WANG Y., XIE S., QIAO M., LI H., FAN K., Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on a Ru-Zn/m-ZrO₂ Nanocomposite Catalyst. *Applied Catalysis A: General* n. 272, p. 29, 2004.

ZANUTELO C. *Influência do Tratamento Aplicado ao Suporte sobre o Desempenho de Catalisadores de Ru/C para a Hidrogenação Parcial do Benzeno em Fase Líquida*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2009. Dissertação de Mestrado.

ZHANABAEV B. Z., ZANOZINA P. P. Selective Hydrogenation of Benzene on a Ruthenium Catalysts. *Kinet. Catal.* n. 32, p. 191, 1991.

ZHAO Y., ZHOU J., ZHANG J., WANG S. Liquid-phase selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru/Al₂O₃-ZrO₂/cordierite monolithic catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.04.012, 2009.

ZONETTI P. C. *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/CeO₂: Efeitos do Tratamento Térmico*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2003. Dissertação de Mestrado.

ZOTIN F. M. Z. *Estudo das Propriedades Físico-Químicas de Catalisadores à Base de CeO₂ e Pd-CeO₂ Modificados por Alcalinos*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1995. Tese de Doutorado.

Apêndice

A. Curvas de equilíbrio líquido-vapor

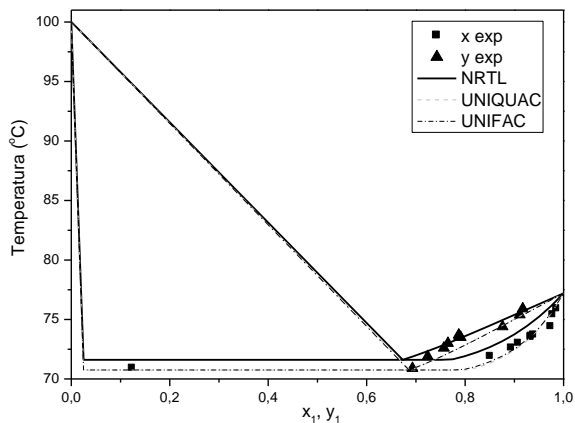


Figura A.1 – Equilíbrio líquido-vapor do par ac. etila (1)/água (2) (GMEHLING e ONKEN, 1977)

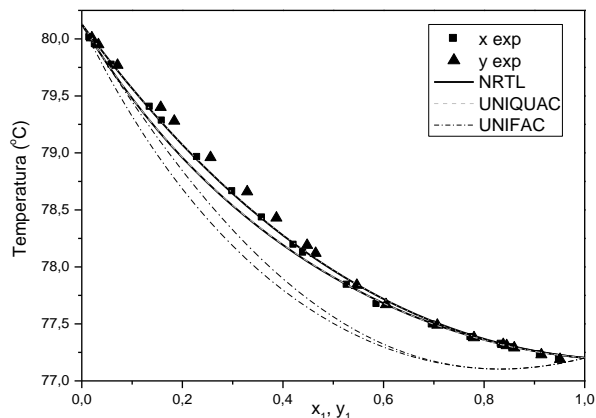


Figura A.2 – Equilíbrio líquido-vapor do par ac. etila (1)/benzeno (2) (GMEHLING e ONKEN, 1977)

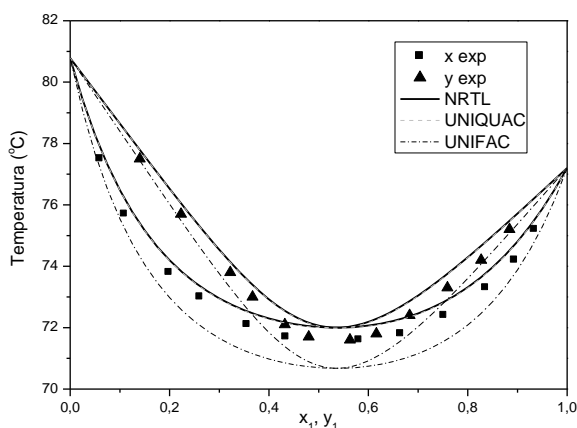


Figura A.3 – Equilíbrio líquido-vapor do par ac. etila (1)/cicloexano (2) (GMEHLING e ONKEN, 1977)

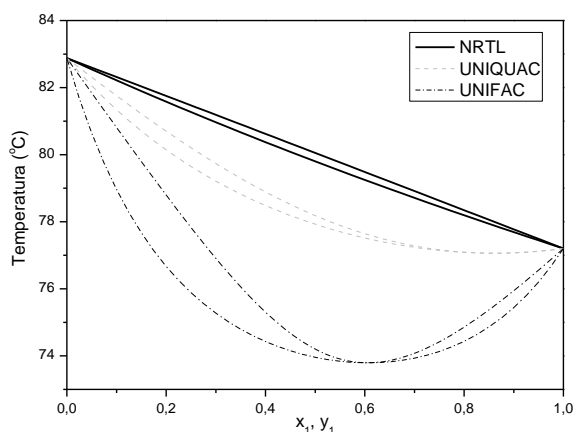


Figura A.4 – Equilíbrio líquido-vapor do par ac. etila (1)/cicloexeno (2)

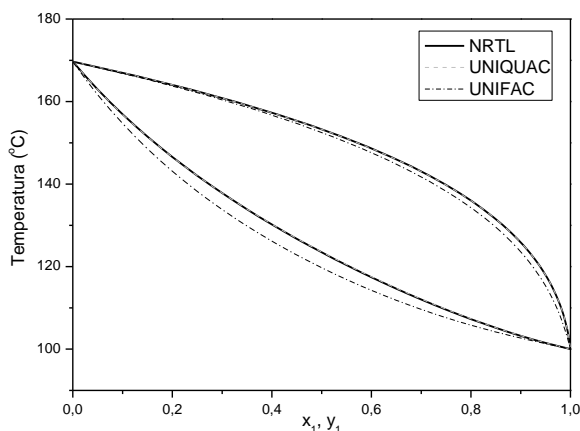


Figura A.5 – Equilíbrio líquido-vapor do par água (1)/etanolamina (2)

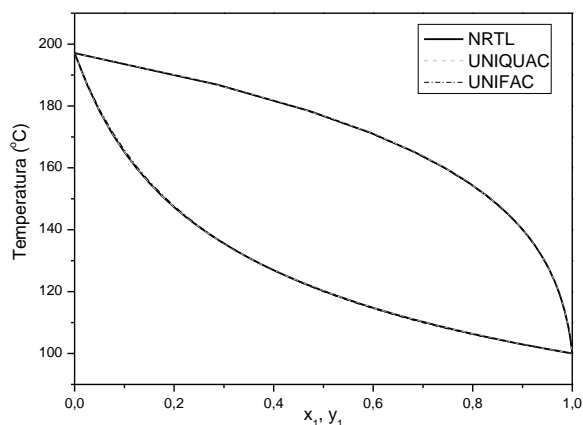


Figura A.6 – Equilíbrio líquido-vapor do par água (1)/etilenoglicol (2)

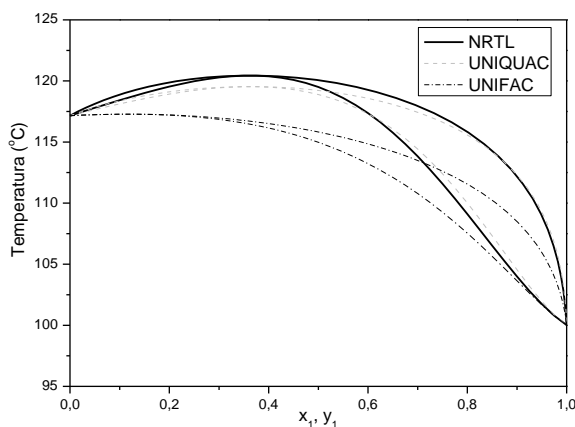


Figura A.7 – Equilíbrio líquido-vapor do par água (1)/etilenodiamina (2)

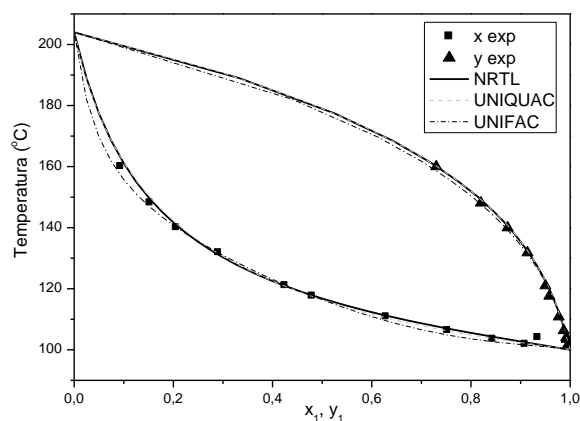


Figura A.8 – Equilíbrio líquido-vapor do par água (1)/n-metil-2-pirrolidona (2) (GMEHLING e ONKEN, 1977)

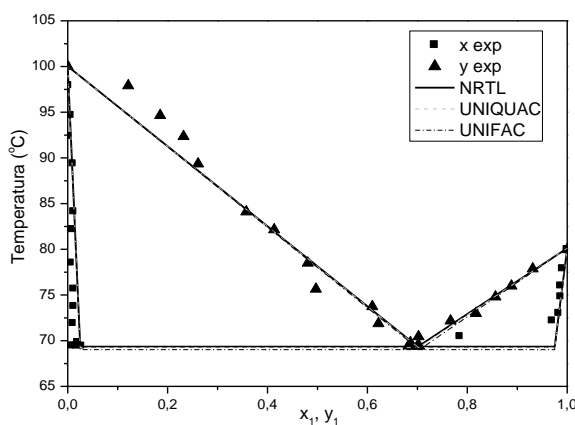


Figura A.9 – Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/água (2) (GMEHLING e ONKEN, 1977)

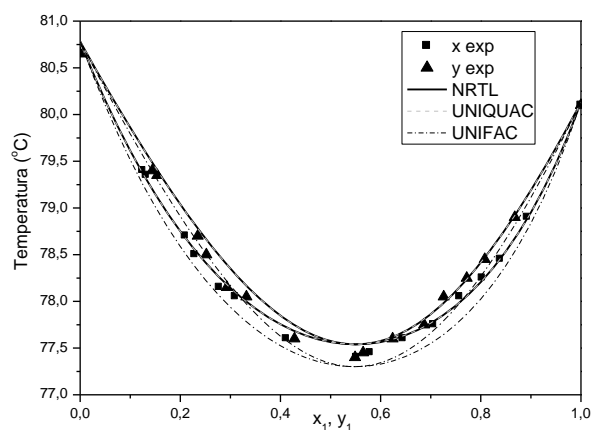


Figura A.10 – Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/cicloexano (2) (ROLEMBERG, 1998)

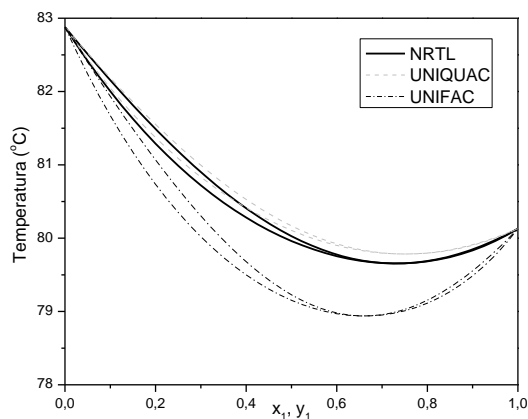


Figura A.11 – Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/cicloexeno (2)

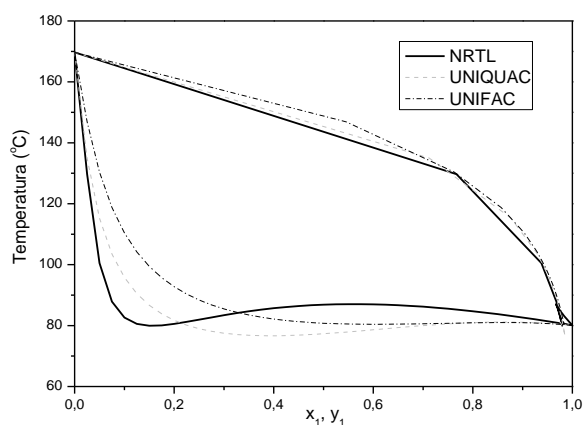


Figura A.12 – Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/etanolamina (2)

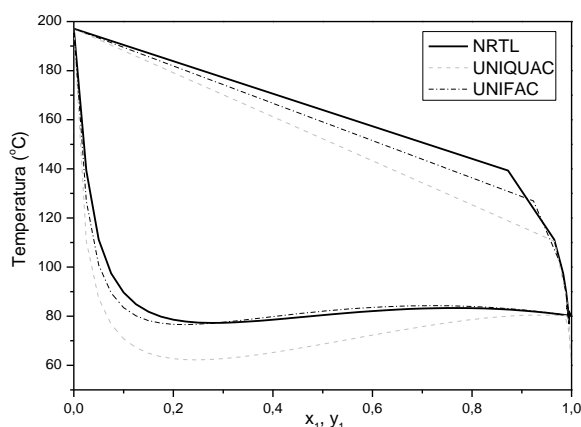


Figura A.13 – Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/etilenoglicol (2)

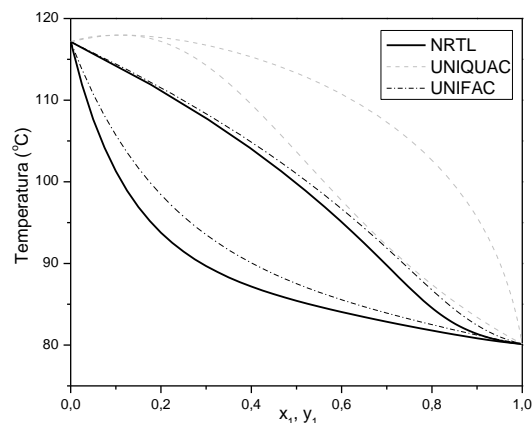


Figura A.14 – Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/etilenodiamina (2)

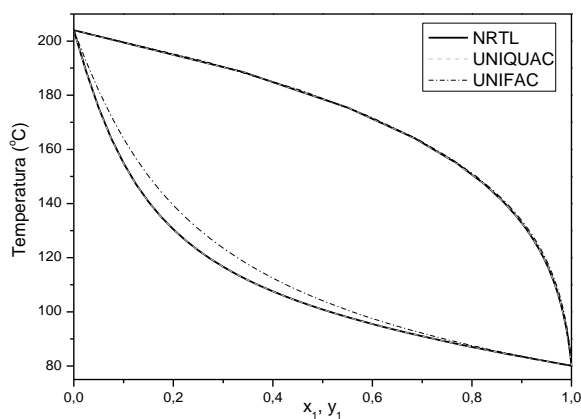


Figura A.15 – Equilíbrio líquido-vapor do par benzeno (1)/n-metil-2-pirrolidona (2)

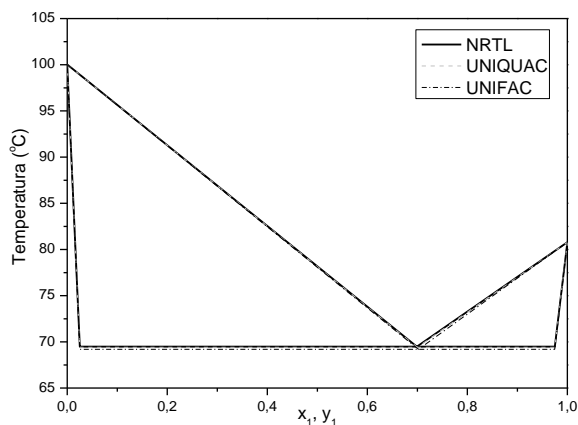


Figura A.16 – Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/água (2)

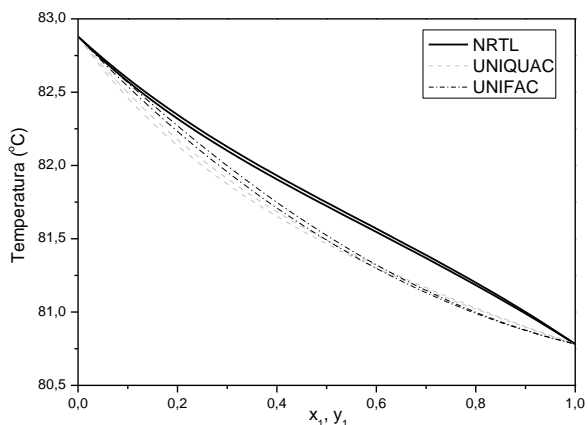


Figura A.17 – Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/cicloexeno (2)

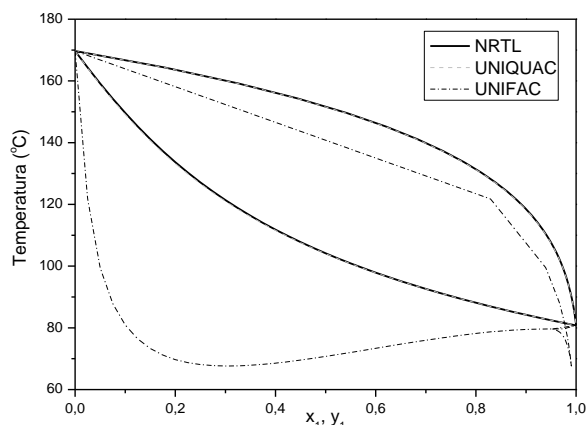


Figura A.18 – Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/etanolamina (2)

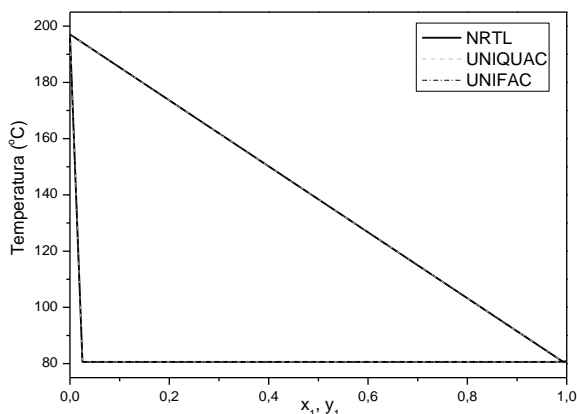


Figura A.19 – Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/etilenoglicol (2)

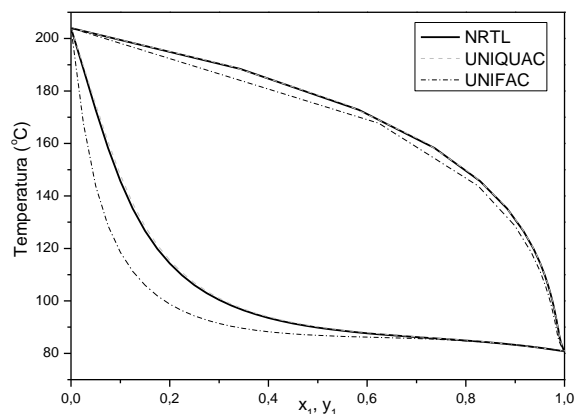


Figura A.20 – Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/n-metil-2-pirrolidona (2)

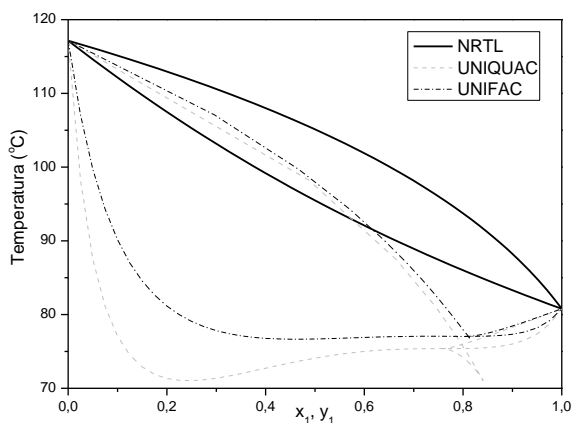


Figura A.21 – Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexano (1)/etilenodiamina (2)

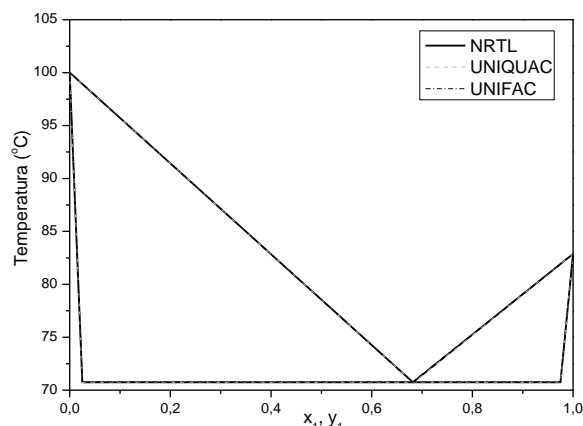


Figura A.22 – Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexeno (1)/água (2)

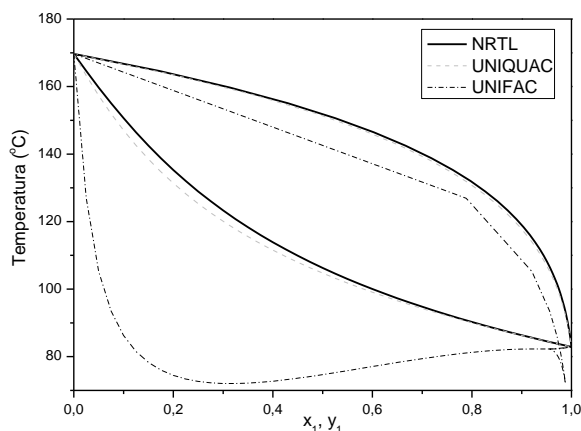


Figura A.23 – Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexeno (1)/etanolamina (2)

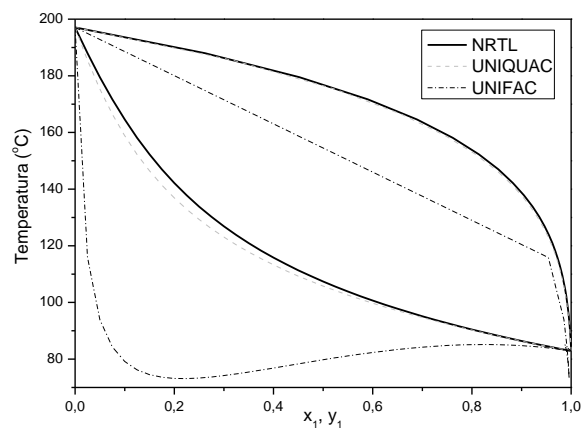


Figura A.24 – Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexeno (1)/etilenoglicol (2)

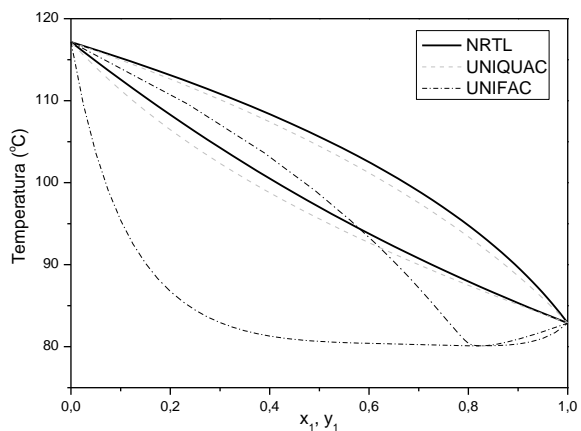


Figura A.25 – Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexeno (1)/etilenodiamina (2)

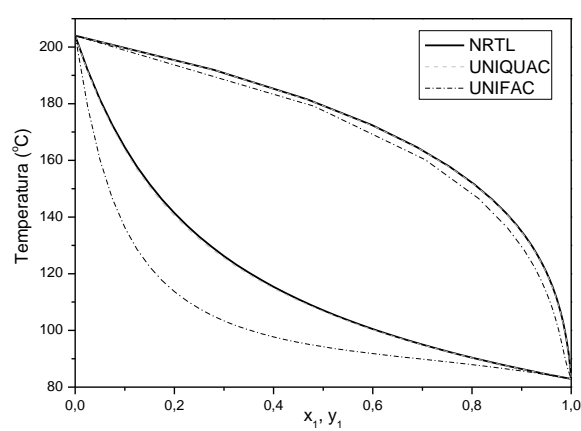


Figura A.26 – Equilíbrio líquido-vapor do par cicloexeno (1)/n-metil-2-pirrolidona (2)

B. Tabelas de azeótropos

Tabela B.1 – Azeótropos do sistema benzeno-água-cicloexano-cicloexeno utilizando o modelo UNIQUAC

Azeótropos	Temperatura (°C)	Composição molar	Composição mássica
água (1) - benzeno (2)	69,24	0,2976 (1) - 0,7024 (2)	0,0890 (1) - 0,9110 (2)
água (1) - benzeno (2) - cicloexano (3)	67,51	0,2759 (1) - 0,3870 (2) - 0,3371 (3)	0,0782 (1) - 0,4755 (2) - 0,4463 (3)
água (1) - benzeno (2) - cicloexano (3)	68,95	0,2937 (1) - 0,5039 (2) - 0,2024 (3)	0,0864 (1) - 0,6424 (2) - 0,2713 (3)
água (1) - cicloexano (2)	69,41	0,3000 (1) - 0,7000 (2)	0,0840 (1) - 0,9160 (2)
água (1) - cicloexeno (2)	70,71	0,3173 (1) - 0,6827 (2)	0,0925 (1) - 0,9075 (2)
benzeno (1) - cicloexano (2)	77,54	0,5499 (1) - 0,4501 (2)	0,5314 (1) - 0,4686 (2)
benzeno (1) - cicloexeno (2)	79,78	0,7515 (1) - 0,2485 (2)	0,7420 (1) - 0,2580 (2)

Tabela B.2 – Azeótropos do sistema benzeno-água-cicloexano-cicloexeno-acetato de etila utilizando o modelo UNIQUAC

Azeótropos	Temperatura (°C)	Composição molar	Composição mássica
água (1) - benzeno (2) - cicloexeno (3) - ac. etila (4)	68,71	0,2886 (1) - 0,0931 (2) - 0,2870 (3) - 0,3313 (4)	0,0797 (1) - 0,1115 (2) - 0,3614 (3) - 0,4474 (4)
água (1) - benzeno (2) - ac. etila (3)	69,14	0,2949 (1) - 0,5052 (2) - 0,1998 (3)	0,0852 (1) - 0,6326 (2) - 0,2822 (3)
água (1) - cicloexano (2) - ac. etila (3)	64,49	0,2389 (1) - 0,4086 (2) - 0,3525 (3)	0,0617 (1) - 0,4930 (2) - 0,4452 (3)
água (1) - cicloexeno (2) - ac. etila (3)	68,72	0,2884 (1) - 0,3278 (2) - 0,3838 (3)	0,0788 (1) - 0,4084 (2) - 0,5128 (3)
água (1) - ac. etila (2)	70,74	0,3121 (1) - 0,6879 (2)	0,0849 (1) - 0,9151 (2)
cicloexano (1) - ac. etila (2)	71,98	0,4639 (1) - 0,5361 (2)	0,4526 (1) - 0,5474 (2)
cicloexeno (1) - ac. etila (2)	77,06	0,1382 (1) - 0,8618 (2)	0,1300 (1) - 0,8700 (2)

Tabela B.3 – Azeótropos do sistema benzeno-água-cicloexano-cicloexeno-etilenoglicol utilizando o modelo UNIQUAC

Azeótropos	Temperatura (°C)	Composição molar	Composição mássica
benzeno (1) - cicloexano (2) - etilenoglicol (3)	77,47	0,5395 (1) - 0,4552 (2) - 0,0054 (3)	0,5217 (1) - 0,4742 (2) - 0,0041 (3)
cicloexano (1) - etilenoglicol (2)	80,61	0,9931 (1) - 0,0069 (2)	0,9949 (1) - 0,0051 (2)

Tabela B.4 – Azeótropos do sistema benzeno-água-cicloexano-cicloexeno-etilenodiamina utilizando o modelo NRTL

Azeótropos	Temperatura (°C)	Composição molar	Composição mássica
água (1) - benzeno (2)	69,35	0,2990 (1) - 0,7010 (2)	0,0896 (1) - 0,9104 (2)
água (1) - benzeno (2) - cicloexano (3)	67,60	0,2770 (1) - 0,3858 (2) - 0,3373 (3)	0,0786 (1) - 0,4745 (2) - 0,4470 (3)
água (1) - benzeno (2) - cicloexeno (3)	68,94	0,2938 (1) - 0,4878 (2) - 0,2184 (3)	0,0863 (1) - 0,6212 (2) - 0,2925 (3)
água (1) - cicloexano (2)	69,49	0,3010 (1) - 0,6990 (2)	0,0844 (1) - 0,9156 (2)
água (1) - cicloexeno (2)	70,75	0,3178 (1) - 0,6822 (2)	0,0927 (1) - 0,9073 (2)
água (1) - etilenodiamina (2)	120,44	0,3632 (1) - 0,6368 (2)	0,1460 (1) - 0,8540 (2)
benzeno (1) - cicloexano (2)	77,54	0,5501 (1) - 0,4499 (2)	0,5316 (1) - 0,4684 (2)
benzeno (1) - cicloexeno (2)	79,65	0,7313 (1) - 0,2687 (2)	0,7213 (1) - 0,2787 (2)